ÜBER DERIVATE

DES

PHOSPHENYLCHLORIDS

UND DES

MONOPHENYLPHOSPHINS.

INAUGURAL-ABHANDLUNG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE IN DER NATURWISSENSCHAFT

DER

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

EBERHARD-CARLS-UNIVERSITÄT

ZU

TÜBINGEN

VORGELEGT VON

HIPPOLYT KÖHLER
AUS LE HAVRE (FRANKREICH).

TUBINGEN, 1877.
DRUCK VON HEINRICH LAUPP.

Seinen lieben Eltern,

als schwaches Zeichen

bleibender Verehrung und Dankbarkeit

Der Verfasser.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Carlsruhe ausgeführt. Sie entstanden auf die Anregung und unter der Anleitung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. A. Michaelis. Es ist mir eine angenehme Pflicht, demselben meinen tief gefühltesten Dank öffentlich auszusprechen für die mir während meiner ganzen Studienzeit erwiesene Theilnahme, sowie für die Anregung und stete Förderung dieser Untersuchungen.

Ebenso ergreife ich mit Freuden hier die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. Lothar Meyer und Dr. Karl Birnbaum, meinen wärmsten Dank auszusprechen für den mir jederzeit bereitwilligst ertheilten Rath, für die Gewährung der erforderlichen Mittel zu dieser Arbeit, sowie für die Mühe und Sorgfalt, mit der sie mich während meines Studiums in der Wissenschaft unterwiesen haben.

Inhalts-Uebersicht.

Seite

Einleitung 9
Geschichte und Litteratur 18

I. Theil.

Ueber einige Derivate des Phosphenylchlorids.

Phosphenylbromid 25
Phosphenyltetrabromid 29
Phosphenylhexabromid 30
Phosphenylsulfochlorid 31
Phosphenylsulfosäure-Aethylester 34
Phosphenylsulfosäure-Phenylester 35
Phosphenylchlorid und Schwefelwasserstoff 36
Neutraler Phosphenylester 41
Saurer Phosphenylester 43

II. Theil.

Ueber Monophenylphosphin und einige seiner Derivate.

Monophenylphosphin 46
Phenylphosphoniumjodid 50
Phenylphosphin und Sauerstoff 51
Phenylphosphin und Schwefel 53
Phosphobenzol 57
Methylphosphenylchlorid 65

Einleitung.

Der Phosphor ist, wie sämmtliche Elemente der Stickstoffgruppe, durch eine starke Affinität zu organischen Radicalen ausgezeichnet. Es bietet daher im allgemeinen keine sehr erheblichen Schwierigkeiten, diese an Stelle des Wasserstoffs oder Chlors seiner respectiven Verbindungen zu substituiren. Die Reihe der bis jetzt dargestellten und untersuchten organischen Phosphorverbindungen ist in letzter Zeit namentlich durch die Arbeiten von A. W. Hofmann, Cahours, Wurtz, Michaelis und anderen so erheblich vermehrt worden, dass eine vergleichende Untersuchung des Verhaltens derselben gegenüber ihren Grundtypen PH^3, PCl^3, PCl^5 nicht ganz uninteressant sein dürfte. Am besten untersucht sind die substituirten Verbindungen des Phosphorwasserstoffs, während von den substituirten Phosphorchloriden erst einige wenige näher bekannt sind. Am vollständigsten lässt sich daher auch der Vergleich für Verbindungen der ersten Art ausführen, während für die der letzten noch manche Seite unberücksichtigt bleiben muss.

Der Phosphorwasserstoff PH^3 als solcher ist bekanntlich ein farbloses Gas, coercibel und kaum im Wasser löslich. Er ist von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch, und ziemlich leicht oxydirbar an der Luft. Besonders charakteristisch für denselben ist die Eigenschaft, Säuren und Basen gegenüber fast gänzlich indifferent zu sein. Er ist zwar wohl im Stande, mit Jodwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure Verbindungen einzugehen, die denen des Ammoniaks vollständig analog sind, doch ist seine Affinität gegen diese

Säuren nur eine sehr schwache. So z. B. sind Salmiak NH^4Cl und Jodammonium NH^4J höchst beständige Verbindungen, die sogar aus Wasser umkrystallisirt werden können, und sich erst bei höherer Temperatur zersetzen. Das Jodphosphonium hingegen zerfällt schon durch die Feuchtigkeit der Luft. Die Ursache dieses so verschiedenen Verhaltens ist wohl hauptsächlich in der Thatsache zu suchen, dass der Phosphor durch eine sehr starke Affinität zum Sauerstoff ausgezeichnet ist und sich nicht sehr leicht mit Wasserstoff verbindet, während dies für den Stickstoff gerade umgekehrt der Fall zu sein scheint.

Ganz anders jedoch verhält sich der Phosphorwasserstoff, wenn man organische Radicale seinen Wasserstoffatomen substituirt. Hierdurch erhält er fast ebenso basische Eigenschaften, wie das Ammoniak und zwar wächst die Grösse seiner Basicität mit der Zahl der aufgenommenen Radicale. Während nun der Phosphorwasserstoff für gewöhnlich gasförmig ist, sind die Phosphine, wie man die substituirten Verbindungen desselben zu nennen pflegt, mit wenigen Ausnahmen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Namentlich in ihrem Verhalten Säuren gegenüber charakterisiren sie sich vortrefflich. Sie nehmen alle die Wasserstoffsäuren auf und bilden damit zum Theil schön krystallisirende Salze, die in ihrer Constitution vollständig, und in ihrem Verhalten theilweise den entsprechenden Ammoniakverbindungen analog sind. Es ist übrigens nicht zu verkennen, dass die Basicität des Ammoniaks uud die Beständigkeit seiner Salze grösser ist, als wir dies bei den substituirten Phosphorwasserstoffen finden. So werden z. B. die salzsauren Salze der einfach substituirten Phosphine schon durch Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, während hierzu bei den Ammoniakverbindungen bereits Kalilauge und höhere Temperatur erforderlich sind. Mit steigender Substitution steigt jedoch auch die Basicität, so dass die Haloidsalze der zwei- und dreifach substituirten Phosphine schon sehr viel beständiger sind. Bezeichnend ist auch das Verhalten des Phosphorwasserstoffs den Sauerstoffsäuren gegenüber. Während

er durch die meisten derselben, wie Salpetersäure, Schwefelsäure etc. zersetzt wird, vereinigen sich dagegen viele Phosphine mit diesen Säuren zu wohl ausgebildeten Salzen, die sich ganz analog den wasserstoffsauren Salzen verhalten.

Andererseits nimmt nun aber bei der Oxydation der Phosphine die Basicität der entstehenden Säuren mit der Zahl der substituirten Radicale ab. Durch die Substitution wird die Affinität des Phosphorwasserstoffs zu Sauerstoff und Schwefel eine bei Weitem grössere. Denn während der Phosphorwasserstoff nur unter besonderen Umständen an der Luft sich entzündet, im übrigen sich aber nur langsam zu phosphoriger Säure oxydirt, geschieht diese Oxydation bei allen Phosphinen ausserordentlich rasch und unter bedeutender Wärmeentwicklung, bei vielen sogar unter Feuererscheinung. Durch kräftige Oxydationsmittel, wie rauchende Salpetersäure, wird übrigens auch der Phosphorwasserstoff höher oxydirt; er nimmt 4 Atome Sauerstoff auf und geht in dreibasische Phosphorsäure H^3PO^4 über. Das primäre Phosphin hingegen ist nur im Stande höchstens 3 Atome Sauerstoff aufzunehmen und damit eine zweibasische Phosphinsäure zu bilden; das secundäre Phosphin kann nur 2 Atome Sauerstoff aufnehmen, die entstehende Säure ist einbasisch; endlich vermag das tertiäre Phosphin nur noch ein Atom Sauerstoff zu binden, und die entstehende Verbindung hat schon ganz den Charakter einer Säure verloren und verhält sich wie ein Oxyd. Drücken wir diesen Process durch Gleichungen aus, so haben wir:

$$PH^3 + 4O = H^3PO^4$$
$$(R)\,PH^2 + 3O = (R)\,H^2PO^3$$
$$(R)^2PH + 2O = (R)^2H\,PO^2$$
$$(R)^3P + 1O = (R)^3PO$$

worin R das betreffende substituirte Radical. Die enstehenden Verbindungen kann man sämmtlich auffassen als Orthophosphorsäure, deren Hydroxylgruppen nach und nach durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind. Von dieser Auffassung aus, kommen wir zu folgender Schablone:

Orthophosphorsäure: $\left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}PO.$

R-phosphinsäure: $\left.\begin{matrix}R\\HO\\HO\end{matrix}\right\}PO.$

Di-R-phosphinsäure: $\left.\begin{matrix}R\\R\\HO\end{matrix}\right\}PO.$

Tri-R-phosphinoxyd: $\left.\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\right\}PO.$

Während der Phosphorwasserstoff durch Schwefel unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Schwefelphosphor zerlegt wird, nehmen die Phosphine denselben unter Bildung der betreffenden Sulfide theilweise mit explosiver Heftigkeit auf. Zwar hat A. W. Hofmann, der die meisten dieser Untersuchungen ausführte, die bei der Auflösung von Schwefel in primären und secundären Phosphinen entstehenden Verbindungen nicht näher untersucht, doch dürften es zweifelsohne die entsprechenden Phosphinsulfide gewesen sein; wenigstens habe ich durch Einwirkung von Schwefel auf das Phenylphosphin, die nebenbei bemerkt in der Kälte allmählig, in grösserer Wärme mit Explosion vor sich geht, das Sulfid $C^6H^5PH^2S$ erhalten. Die tertiären Phosphine, die man bis jetzt nur in der Fettsäurereihe kennt, vereinigen sich leicht mit Schwefel zu schön krystallisirenden Verbindungen von der allgemeinen Formel $(R)^3PS$. In ganz anderem Sinne verläuft die Reaktion von Chlor Brom und Jod auf Phosphorwasserstoff, als auf die Posphine. Ersterer entflammt im Chlorgas, indem sich Phosphorchlorür und Salzsäure bilden, während Brom ihm nur den Wasserstoff zu entziehen vermag. Mit Jod hingegen erhielt A. W. Hofmann [1]) Krystalle von Jodphosphonium. Theilweise mag der Grund des verschiedenen Verhaltens gegen diese Elemente darin liegen, dass die Bedingungen, unter denen die Ein-

1) Ann. Pharm. 103. 355. Jahresber. 1857. 109.

wirkung vor sich ging, verschiedene waren. Von den Phosphinen werden die primären und secundären durch Chlor, Brom oder Jod, theilweise unter Feuererscheinuug zerstört, während die tertiären mit diesen Elementen Verbindungen eingehen.

Lässt man auf die tertiären Phosphine Jodide der Alkoholradicale einwirken, so gelangt man zu dem vierfach substituirten Jodphosphonium $(R)^4PJ$, das durch seine hohe Beständigkeit vollständig von den Eigenschaften des Phosphoniumjodids abweicht. Von concentrirter Kalilauge wird es selbst in der Wärme nicht angegriffen und erst durch andauerndes Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd entstehen daraus die entsprechenden Phosphoniumhydroxyde. Diese verhalten sich genau wie das substituirte Ammoniumhydroxyd, reagiren stark alkalisch, absorbiren Kohlensäure und bilden mit den übrigen Säuren Salze. Beim starken Erhitzen zersetzen sich die Phosphoniumhydroxyde und bilden Phosphinoxyd unter Abspaltung eines entsprechenden Kohlenwasserstoffs. Z. B.

$$P(C^2H^5)^4OH = P(C^2H^5)^3O + C^2H^6.$$

Was das Verhalten der substituirten Phosphorchloride anbelangt, so lässt sich darüber nicht ohne gewisse Beschränkungen sprechen. Wir kennen eben diese Klasse von Körpern noch viel zu wenig, um darüber ein endgültiges Urtheil zu fällen. Ausser dem von Michaelis entdeckten Phosphenylchlorid, dessen Tetrachlorid, sowie einigen von mir dargestellten Bromiden, sind noch keine Verbindungen dieser Art bekannt. Im Wesentlichen verhalten sich dieselben fast genau wie die entsprechenden nicht substituirten Verbindungen des Phosphors. Indessen ist nicht zu verkennen, dass auch in diesem Falle die Affinität zu Sauerstoff und Schwefel durch die Substitution eine bei Weitem grössere wird. So hat A. Michaelis [1]) gezeigt, dass selbst nach dreitägigem Einleiten von Sauerstoff in siedendes Phosphorchlorür, die Oxydation noch sehr unvollständig ist. Dagegen

1) Gmelin-Kraut, Handb. 1872. I. 2. 391.

wird Phosphenylchlorid durch Sauerstoff schon in der Kälte, rascher beim schwachen Erwärmen in Phosphenyloxychlorid übergeführt. Bei der Einwirkung des Schwefels ist die Verschiedenheit eine noch viel grössere. Nach Henry.[1]) verbindet sich der Schwefel nicht mit siedendem Phosphorchlorür, sondern wird erst beim Erhitzen beider im geschlossenen Rohr auf etwa 130° aufgenommen, indem eine Verbindung PCl^3S entsteht. Auch nur schwach erwärmtes Phosphenylchlorid vereinigt sich mit dem Schwefel mit explosiver Heftigkeit zu dem Sulfochlorid $C^6H^5PCl^2S$. Während nun aus dem Phosphorsulfochlorid mit Leichtigkeit eine Sulfosäure erhalten werden kann, ist mir mit dem Phosphenylsulfochlorid auf keine Weise gelungen, das Analagon auch nur annähernd rein darzustellen. Gegen Jodwasserstoff und Bromwasserstoff verhalten sich Phosphorchlorür und Phosphenylchlorid völlig gleich. Leitet man diese Gase in gut getrocknetem Zustand in erwärmtes Phosphenylchlorid, so tauschen sie ihr Brom oder Jod gegen das Chlor des Phosphenylchlorids aus und man erhält als Endprodukt der Reaktion die Bromide oder Jodide. Hautefeulle[2]) hat gezeigt, dass Phosphorchlorür schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Jodwasserstoffsäure vollständig zerlegt wird und Phosphorjodür und Salzsäure gebildet werden. Theilweise analog verlaufen auch die Einwirkungen von Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Phosphorchlorür oder Phosphenylchlorid. Rose[3]) und Mahn[4]) fanden, dass der Phosphorwasserstoff das Phosphorchlorür vollständig zersetzt unter Bildung von Salzsäure und Abscheidung von gelbem Phosphor. Nach A. Michaelis[5]) wirkt das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas auf Phosphenylchlorid in der Weise ein, dass das Gas seine Selbstentzündlichkeit verliert, im Uebrigen aber als gewöhnliches nicht selbsentzündliches Gas

1) Ber. d. d. chem. Ges. II. 638.
2) Gmelin-Kraut Handb. 1872. I 2. 392.
3) Pogg. Ann. 24. 307.
4) Zeitschrift f. Chem. [2] 5. 729.
5) Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 500.

entweicht. Er stellt für die Einwirkung folgende Gleichung auf. $2PCl^2C^6H^5 + PH^2 = P\begin{cases} PC^6H^5Cl \\ PC^6H^5Cl \end{cases} + 2HCl.$

Ganz entsprechend wie die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Phosphorchlorür, verläuft die desselben Gases auf Phosphenylchlorid. Im ersteren Fall entsteht unter Entwickelung von Salzsäure ein Schwefelphosphor P^2S^3, im letzteren ein phenylirter Schwefelphosphor.

$$2PCl^3 + 3H^2S = P^2S^3 + 6HCl.$$

$$2PCl^2C^6H^5 + 2H^2S = P^2S^2(C^6H^5)^2 + 4HCl.$$

Durch Wasser wird das Phosphenylchlorid wie das Phosphorchlorür ziemlich rasch und in analoger Weise zersetzt, indem sich die betreffenden Hydroxylverbindungen, phosphenylige und phosphorige Säure bilden:

$$PCl^3 + 3H^2O = PHO(OH)^2 + 3HCl.$$

$$PCl^2C^6H^5 + 2H^2O = C^6H^5P(OH)^2 + 2HCl.$$

Rascher geht letztere Zersetzung durch Alkohol vor sich. Derselbe wirkt hier einfach wie Wasser, indem er seine Hydroxylgruppen abgiebt.

$$C^6H^5PCl^2 + 2C^2H^5OH = C^6H^5P(OH)^2 + 2C^2H^5Cl.$$

Auf das Phosphorchlorür wirkt der Alkohol bekanntlich in ganz anderer Weise ein. Hier entsteht nicht phosphorige Säure, sondern der Aethylester derselben:

$$PCl^3 + 3C^2H^5{\cdot}OH = HOP\begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases} + C^2H^5Cl + 2HCl.$$

Auch der Siedepunkt der substituirten Phosphorchloride liegt erheblich höher als der der nicht substituirten Verbindungen. So siedet z. B. das Phosphorchlorür bei 78°, das Phosphenylchlorid bei 220° (uncorr.) und das Diphenylphosphorchlorür erst gegen 300°. Eine ähnliche Erhöhung des Siedepunkts ist ja auch schon vielfach bei andern Verbindungen bemerkt worden. Die substituirten Phosphorchloride zeigen ferner eine viel grössere Neigung sich mit Chlor, Brom oder Jod zu verbinden. Während die Verbindung von 1 Molekül Phosphorchlorür mit 1 Mol. Brom, nach Wichelhaus, nur in der Kälte beständig ist [1]), addirt das Phosphenylchlorid

1) Wichelhaus, Ber. d. d. chem. Ges. I. 77.

noch entweder 1 oder 2 Mol. Brom und bildet damit Phosphenylchlorobromid $PC^6H^5Cl^2Br^2$ oder Phosphenylchlorotetrabromid $C^6H^5PCl^2 \cdot Br^4$, zwei Verbindungen die ganz beständig, und in ihrem Verhalten dem Phosphenyltetrachlorid ähnlich sind. A. Michaelis hat indessen bewiesen, dass auch die Verbindungen PCl^3Br^2 [1]) und PCl^3Br^4 [2]) bei gewöhnlicher Temperatur ganz stabile Körper sind; immerhin geht jedoch die Vereinigung des Phosphorchlorürs mit einem oder zwei Molekülen Brom ziemlich langsam von statten. Das Phosphenylchlorid nimmt unter bedeutender Wärmeentwickelung noch 1 Mol. Chlor auf und bildet damit das Phosphenyltetrachlorid $C^6H^5PCl^4$, das sich im Aussehen und Verhalten nicht sehr wesentlich vom Phosphorpentachlorid unterscheidet. Beim Erwärmen sublimirt es, ganz wie dieses, unter theilweiser Zersetzung vor dem Schmelzen. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° spaltet es sich in Phosphorchlorür und Monochlorbenzol:

$$C^6H^5PCl^4 = C^6H^5Cl + PCl^3.$$

Ganz allgemein lässt sich sagen, dass sämmtliche Zersetzungen des Phosphenyltetrachlorids genau so wie die entsprechenden des Phosphorpentachlorids verlaufen. So z. B. bilden sich bei der Zersetzung mit Wasser für beide Verbindungen analoge Säuren. Ist nur eine unzureichende Menge Wassers vorhanden, so bilden sich die Oxychloride; ist dagegen ein Ueberschuss vorhanden, so erhalten wir die entsprechenden Säuren

$$PCl^5 + H^2O = PCl^3O + 2HCl.$$
$$C^6H^5PCl^4 + H^2O = C^6H^5PCl^2O + 2HCl.$$
$$PCl^5 + 4H^2O = H^3PO^4 + 5HCl.$$
$$C^6H^5PCl^4 + 3H^2O = C^6H^5PO(OH)^2 + 4HCl.$$

Besonders charakteristisch für die Analogie beider Verbindungen scheint mir indessen das Verhalten des Schwefligsäuregases gegen sie zu sein. Wir erhalten auch in diesem Fall ganz analoge Produkte, nämlich Phosphorchlorid und

1) Ber. d. d. chem. Ges. V. 9. Jahresber. 1872. 198.
2) Ber. d. d. chem. Ges. V. 411, Jahresber. 1872. 198.

Thionylchlorid in dem einen, Phosphenyloxychlorid und Thionylchlorid in dem andern Fall:

$$PCl^5 + SO^2 = PCl^3O + SOCl^2.$$

$$C^6H^5PCl^4 + SO^2 = C^6H^5PCl^2O + SOCl^2.$$

Ausserdem verläuft die Reaktion für beide Körper unter ganz gleichen Erscheinungen. Entsprechend dieser Reaction ist auch die Einwirkung von Essigsäure auf Phosphorpentachlorid und Phosphenyltetrachlorid. Unter Entbindung von Salzsäure erhalten wir Acetylchlorid und die entsprechenden Oxychloride.

$$PCl^5 + CH^3\text{-}CO\text{·}OH = CH^3\text{-}CO\text{·}Cl + POCl^3 + HCl.$$

$$PCl^4C^6H^5 + CH^3\text{-}CO\text{·}OH = CH^3\text{-}COCl + C^6H^5POCl^2 + HCl.$$

Sowohl das Phosphorpentachlorid als auch das Phosphenyltetrachlorid werden durch Phosphor unter Bildung von Phosphorchlorür und der entsprechenden niedrigeren Chlorstufe reducirt. Man benützt diese Eigenschaft, um Phosphorchlorür oder Phosphenylchlorid von anhaftendem freiem Phosphor zu befreien, indem man diese Flüssigkeiten über Phosphorpentachlorid oder Phosphenyltetrachlorid destillirt.

Von mehrfach substituirten Phosphorchloriden ist bis jetzt nur wenig bekannt. Die einzige Verbindung dieser Art, welche genauer studirt ist, ist das Diphenylphosphorchlorür. A. Michaelis[1]) erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Quecksilberdiphenyl. Es bildet eine dickliche klare Flüssigkeit, die erst gegen 300° siedet und von kaltem Wasser nur allmählig zersetzt wird. An der Luft bildet sich daraus Diphenylphosphinsäure, indem gleichzeitig Sauerstoff und Feuchtigkeit der Luft zusammenwirken. Es addirt noch ein Mol. Chlor und bildet damit ein Trichlorid, das erst durch heisses Wasser zersetzt wird. Das Verhalten dieser Verbindung weicht hiernach schon ziemlich wesentlich ab von der Uebereinstimmung, die wir noch theilweise zwischen den einfach substituirten Chloriden und ihren entsprechenden Grundtypen gefunden haben. Man kann daher annehmen, dass auch bei den Chloriden des Phos-

1) Ber. d. d. chem. Ges. X. 627.

phors mit steigender Substitution eine grössere Beständigkeit der Verbindungen gegen verschiedene Agentien erreicht wird.

Im Grossen und Ganzen ähnlich, wie die substituirten und einfachen Chloride des Phosphors verhalten sich auch die Bromide und Jodide, doch sind dieselben, noch nicht so eingehend studirt als erstere. Zu einer allgemeinen Charakteristik dieser Art von Verbindungen mag daher lediglich die Betrachtung der Chloride, die sich ja in den meisten Fällen ganz gleich verhalten, genügend sein.

Geschichte und Litteratur verwandter Untersuchungen.

Bevor ich auf die Darlegung meiner eigenen Untersuchungen eingehe, sei es mir gestattet, einen kurzen Blick auf alle jene Phosphorverbindungen zu werfen, die mit meiner Arbeit in gewissem Zusammenhang stehen.

Die ersten organischen Phosphorverbinoungen wurden im Jahre 1846 von Thénard [1]) entdeckt. Derselbe erhielt durch Einwirkung von Chlormethyl auf Phosphorcalcium fünf phosphorhaltige Methylverbindungen. Hiervon hat er aber nur zwei, nämlich das Trimethylphosphin $(CH^3)^3P$ und das Phosphodimethyl $P^2(CH^3)^4$ näher untersucht. Ausser den Angaben Thénards existiren über letztere Verbindung keinerlei Mittheilungen. Sie ist eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit, die bei 250° siedet und sich im Wasser nicht löst. Mit Salzsäure bildet sie eine feste krystallinische Masse, die beim Erhitzen mit Wasser zerfällt in einen gasförmigen Körper von der Zusammensetzung CH^5P, und eine sauere in Wasser lösliche Verbindung. Möglicherweise konnte der gasförmige Körper das Monomethylphosphin CH^3PH^2 gewesen sein; doch fehlen zur Entscheidung dieser Frage anderweitige Belege.

Cahours und A. W. Hofmann [2]) wiederholten später (1855) die Versuche Thenard's gemeinschaftlich, und

1) Jahresber. 1847—48. 645.

2) Ann. Chem. Pharm. CIV. 1. Compt. rend. 41. 831.

bestätigten die von letzterem Forscher gefundenen Thatsachen. Statt Phosphorcalcium verwandten sie zu ihren Versuchen Phosphornatrium. Veranlasst durch die schwierige und umständliche Trennung der entstehenden Verbindungen, liessen sie umgekehrt Metallverbindungen der Alkoholradicale auf Chlorverbindungen des Phosphors einwirken. Auf diese Weise erhielten sie denn auch wirklich ein einheitliches Produkt.

$$2PCl^3 + 3Zn(C^2H^5)^2 = 2P(C^2H^5)^3 + 3ZnCl^2.$$

Das Triaethylphosphin bildet mit dem Chlorzink eine leicht durch Kalilauge in ihre Componenten zerlegbare Verbindung. Nach dieser Methode stellten nun Hofmann und Cahours auch die Homologen des Triaethylphosphins dar, Verbindungen, die in der Folge für die Entwickelung der organischen Chemie von grosser Wichtigkeit wurden.

Im selben Jahre erhielt Berlé [1]) das Triaethylphosphin durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphornatrium; Cahours [2]) stellte einige Jahre später (1859) die Aethyl- und Methylverbindungen dar, indem er die entsprechenden Alkoholjodide auf krystallisirtes Phosphorzink einwirken liess. Von besonderer Wichtigkeit für die Analogie zwischen Phosphorwasserstoff und Ammoniak waren die Versuche von Cahours und Gal [3]) über die Darstellung eines Platinsalmiaks des Triaethylphosphins. In der That gelang es ihnen auch, eine Verbindung $[P(C^2H^5)^3]^2PtCl^2$ darzustellen, die dem Magnus'schen Salz analog ist. Diese Verbindung vereinigt sich direkt mit Brom und Jod zu krystallisirten Verbindungen. A. W. Hofmann [4]) erhielt ferner das Triaethylphosphin, indem er Jodphosphonium mit Jodäthyl und Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzte; oder besser, indem er Jodphosphonium mit Alkohol zusammen erhitzte. Es bilden sich so zunächst Jodaethyl und Phosphorwasserstoff

$$PH^4J + C^2H^5OH = PH^3 + C^2H^5J + H^2O.$$

und diese setzen sich dann um zu Triaethyl- und Tetraethyl-

1) Journ. f. pr. Ch. 66. 73.
2) Compt. rend. 49. 87.
3) Compt. rend. 70. 897. Ann. Chem. Pharm. 155. 223.
4) Ber. d. d. chem. Ges. IV. 205.

phosphoniumjodid. Durch Erhitzen von Jodäthyl mit Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 175° und Ausziehen der erhaltenen Masse mit Alkohol stellte Carius [1]) das Triaethylphosphinoxyd dar. Nach ihm verläuft die Reaktion nach folgenden Gleichungen:

$2P + 4C^2H^5J = P(C^2H^5)^4J + PJ^4$.

$P(C^2H^5)^4J + C^2H^6O = P(C^2H^5)^3O + C^2H^5J + C^2H^6$.

$PJ^3 + 3C^2H^5OH = PO^3H^3 + 3C^2H^5J$.

Dagegen wurden von J. M. Crafts und R. Silva [2]) folgende Formeln aufgestellt:

$2P + 4C^2H^5J = P(C^2H^5)^4S + PJ^3$.

$PJ^3 + 3C^2H^5J = P(C^2H^5)^3J^2 + 4J$.

$PJ^3 + 3P(C^2H^5)^4J + 2J = 4(Cl^2H^5)^3J^2$.

$P(C^2H^5)^3J^2 + 2C^2H^5OH = P(C^2H^5)^3O + 2C^2H^5J + H^2O$.

Primäre und secundäre Phosphine sind erst in letzter Zeit (1871) durch A. W. Hofmann [3]) dargestellt worden. Zwar glaubten schon Drechsel und Finkelstein [4]) das Monomethyl- und Monaethylphosphin erhalten zu haben, indem sie auf Jodmethyl oder Jodaethyl Phosphorwasserstoff einwirken liessen. Sie verfuhren dabei so, dass sie Jodmethyl oder Jodaethyl mit Phosphorwasserstoff sättigten, und diese Lösungen im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzten. Es resultirten Krystalle, die sich leicht und ohne Gasentwickelung in Wasser lösten. Drechsel und Finkelstein zogen hieraus den Schluss, es habe sich Monomethyl(Aethyl)phosphoniumjodid gebildet. Ferner liessen sie 1 Vol. Jodmethyl auf 1 Vol. einer concentrirten Lösung von Jodzink in Aether, die bei — 10° mit Phosphorwasserstoff gesättigt war, einwirken, und glaubten auch auf diese Weise Monomethylphosphoniumjodid erhalten zu haben. Ihre Angaben wurden jedoch gleich darauf von A. W. Hofmann [5]) auf das schlagendste widerlegt, indem dieser Forscher nachwies, dass auf

1) Ann. Chem. Pharm. 137. 117.
2) Chem. Soc. J. [2] 9. 629.
3) Ber. d. d. chem. Ges. IV. 372.
4) Ber. d. d. chem. Ges. IV. 352.
5) Ber. d. d. chem. Ges. IV. 372.

diese Weise stets nur tertiäre Phosphine erhalten werden. Gleichzeitig war derselbe aber so glücklich, eine Methode der Darstellung für primäre und secundäre Phosphine zu entdecken. Er erhitzte Zinkoxyd mit Jodaethyl und Jodphosphonium, und erhielt so die primäre und secundäre Base neben einander. Der Vorgang, der hiebei stattfindet, erklärt sich durch folgende Gleichungen:

$$2PH^3HJ + ZnO + 2C^2H^5J = 2PC^2H^5H^2HJ + ZnJ^2 + H^2O.$$

$$PH^3HJ + ZnO + 2C^2H^5J = P(C^2H^5)^2H{\cdot}HJ{\cdot} + ZnJ^2 + H^2O.$$

Schon bei der Behandlung mit Wasser zerfällt hierauf das Monaethylphosphioniumjodid, während das jodwasserstoffsaure Diaethylphosphin erst durch Kochen mit Kalilauge zerfällt. Auf diese Eigenschaft beider Phosphine stützt sich die leichte und angenehme Trennung derselben.

Nach dieser Entdeckung Hofmann's lag es nahe, die Methode auch zur Darstellung von Phosphinen aus der aromatischen Reihe zu benützen. Hier stiess man jedoch auf unvorhergesehene Schwierigkeiten, die hauptsächlich in der Beständigkeit der Benzolverbindungen ihren Grund haben. Monochlorbenzol und Monobrombenzol bleiben ganz ohne Wirkung und werden nicht einmal verändert [1]). Dagegen lassen sich mit Leichtigkeit solche aromatische Phosphine darstellen, in denen ein CH^2 Rest mit dem Phosphor verbunden ist [2]). Das Benzylphosphin $C^6H^5{-}CH^2{-}PH^2$ wurde erhalten, indem man Benzylchlorid mit Phosphoniumjodid und Zinkoxyd erhitzte. Das Monobenzylphosphin verhält sich im Allgemeinen den primären Phosphinen analog. Dagegen macht das Dibenzylphosphin, das ebenfalls gleichzeitig gebildet wird, eine vereinzelte Ausnahme. Es bildet weisse, geschmack- und geruchlose Nadeln, die bei 205 ° schmelzen und sich bei höherer Temperatur nicht ohne theilweise Zersetzung verflüchtigen. Schon damals bemerkte A. W. Hofmann, dass zur Darstellung eines wirklichen aromatischen Phosphins ein ganz neuer Weg eingeschlagen werden müsse.

1) Ber. d. d. chem. Ges. V. 100.
2) ibid.

Kurze Zeit darauf entdeckte A. Michaelis[1]) das Phosphenylchlorid, das erste substituirte Phosphorchlorür. Nun war zunächst ein Weg gegeben, das Phenylphosphin darzustellen, indem nur die beiden Chloratome dieses Körpers durch Wasserstoff ersetzt zu werden brauchten. Die Reduction des Phosphenylchlorids bot indessen unerwartete Schwierigkeiten. Zunächst untersuchte nun Michaelis in Gemeinschaft mit Mathias[2]) die Phosphenylsäure und ihre Derivate; ferner mit Kammerer[3]) das Tetra- und Oxychlorid; mit Ananoff[4]) die phosphenylige Säure und die substituirten Phosphine und endlich mit Benzinger[5]) die substituirten Derivate der Phosphenylsäure. Eine dem Phosphenylchlorid analoge Stickstoffverbindung aus der Fettsäurereihe wurde von Wurtz[6]) und später von Tscherniak[7]) beschrieben. Letzterer nennt sie Dichloräthylamin und beschreibt sie als ein klares goldgelbes Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen und sehr stechendem Geruch. Es lässt sich beliebig lange ohne Zersetzung aufbewahren und wird von Wasser nicht verändert.

Durch trockene Destillation von phosphenyliger Säure erhielten Michaelis und Ananoff[8]) geringe Mengen von Phenylphosphin. Durch Zusatz von phosphoriger Säure hofften sie die Ausbeute zu verbessern, was jedoch nicht gelang. Später erhielt A. Michaelis durch Einleiten von Jodwasserstoffsäure in erwärmtes Phosphenylchlorid und Zersetzen des erhaltenen rothen Krystallbreis mit Alkohol bedeutendere Mengen Phenylphosphin. Für die Bildung giebt er folgende Gleichung an:

$$3PJ^2C^6H^5 \cdot HJ + 9C^2H^5OH = PH^2C^6H^5 + 2C^6H^5PO(OH)^2 + 3H^2O + 9C^2H^5J.$$

1) Ber. d. d. chem. Ges. VI. 602.
2) Ber, d. d. chem. Ges. VII. 1070. Inaugural Diss. Zürich 1875.
3) Ber. d. d. chem. Ges. VII. 1306.
4) Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 493. VII. 1688 u. Inaug. Diss. Zürich 1875.
5) Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 500 u. 1310 u. Inaug. Diss. Zürich 1876.
6) Compt. rend. 11. 810.
7) Ber. d. d. chem. Ges. IX. 143.
8) Ber. d. d. chem. Ges. VII. 1688.

Früher schon war von M. Tait [1]) eine Verbindung dargestellt worden, der er den Namen Phosphanilin gegeben hat und die die Zusammensetzung $(C^6H^6)^3 \cdot PN^3 \cdot 3HCl$ und wohl die Constitution $\left.\begin{matrix} C^6H^5NH \\ C^6H^5NH \\ C^6H^5NH \end{matrix}\right\} P \cdot 3HCl$ besitzt. Das Salz bildet mit vielen Chloriden Doppelsalze.

In der aromatischen Reihe sind Analoga des Phosphenylchlorids noch nicht beschrieben worden. Sie lassen sich aber leicht erhalten nach der von Michaelis entdeckten und in Gemeinschaft mit Graeff [2]) ausgeführten Methode der Einwirkung von Phosphorchlorür auf die entsprechende Quecksilberverbindung. Durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl erhielten Michaelis und Graeff Phosphenylchlorid und Quecksilbermonophenylchlorid. Ganz allgemein lässt sich diese Methode durch das Schema

$$R^2Hg + PCl^3 = PRCl^2 + RHgCl$$

darstellen, wenn R das entsprechende Radical bedeutet. Nach dieser Methode hat W. Kelbe [3]) das Naphthylphosphorchlorür darzustellen versucht, und bereits die Naphthylphosphinsäure untersucht und beschrieben. Durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Quecksilberdiphenyl stellte A. Michaelis [4]) das Diphenylphosphorchlorür und daraus das Trichlorid und die Säure dar. Letztere hat derselbe übrigens schon früher in Gemeinschaft mit Graeff [5]) erhalten.

Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol wurde von A. Michaelis und H. Lange [6]) studirt. Sie erhielten dabei ein Gemisch von Dibenzyl und Stilben und ein hochsiedendes Produkt ohne constanten Siedepunkt, das beim Zersetzen mit Wasser Trichlortolylphosphinsäure lieferte; für die Einwirkung von Phosphor chlorür auf Toluol geben sie folgende Gleichungen an:

1) Zeitschrift f. Chem. 1865, 648.
2) Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 922.
3) Ber. d. d. chem. Ges. IX. 1051.
4) Ber. d. d. chem. Ges. X. 627.
5) Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 1305.
6) Ber. d. d. chem Ges. VIII. 502. u. 1314.

$$3\begin{cases}C^6H^5\text{-}CH^3\\C^6H^5\text{-}CH^3\end{cases}+2PCl^3=3\begin{matrix}C^6H^5\text{-}CH^2\\|\\C^6H^5\ CH^2\end{matrix}+6HCl+2P.$$

$$3\begin{cases}C^6H^5\text{-}CH^3\\C^6H^5\text{-}CH^3\end{cases}+4PCl^3=3\begin{matrix}C^6H^5\text{-}CH\\\|\\C^6H^5\text{-}CH\end{matrix}+12HCl+4P.$$

und

$$C^7H^8+PCl^3=C^7H^7PCl^2+HCl.$$

Phosphine mit sauerstoffhaltigem Radical wurden zuerst von Cloëz [1]) dargestellt. Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Ameisensäureperchloraethylester erhielt derselbe eine Verbindung $C^2Cl^3O\cdot PH^2$. Ausserdem hat A. Steiner [2]) auf Veranlassung von A. W. Hofmann diese Versuche fortgeführt und ist zu einer Verbindung $CH^2ClCOPH^2$ gelangt.

Ich gehe nun zur Besprechung meiner eigenen Untersuchungen über. Zuvor jedoch will ich noch bemerken, dass ich zur Erreichung einer einheitlichen Uebersicht meine Arbeit in zwei Theile zerlegt habe, obwohl darunter der Plan derselben leidet. Ich werde jedoch bemüht sein, überall, so fern dies nöthig, anzugeben, welche Voraussetzungen mich bei der Darstellung und Untersuchung einzelner Verbindungen geleitet haben.

---

1) Ann. chim. phys. [3] XVII, 309.
1) Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 1177.

I. Theil.

Ueber einige Derivate des Phosphenylchlorids.

Phosphenylbromide.

Veranlasst durch die Schwierigkeit, mit der sich das Phosphenylchlorid reduciren, d. h. in Phenylphosphin überführen lässt, studirte ich die Einwirkung von trockener Bromwasserstoffsäure auf Phosphenylchlorid in der Hoffnung dass die Reduction eines so entstehenden Phosphenylbromids leichter gelingen würde. Wenn auch die Resultate dieser Untersuchungen für die Darstellung von Phenylphosphin ziemlich erfolglos sind, so mögen dennoch die dabei gewonnenen Verbindungen einen Platz hier finden.

a) Phosphenyldibromid.

200 Gramm Phosphenylchlorid wurden am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt und fortwährend ein constanter Strom durch Phosphorsäureanhydrid getrockneter Bromwasserstoffsäure hindurchgeleitet. Sogleich entwichen Ströme von Salzsäure, die fast völlig frei von Bromwasserstoff waren. Zur Absorption derselben wurde eine Woulf'sche Flasche mit etwas Wasser vorgelegt. Anfänglich färbte sich das Phosphenylchlorid schön gelb, welche Farbe sogar schliesslich in ein schönes Roth überging. Die Flüssigkeit trübte sich schliesslich, indem sich ziemlich beträchtliche Mengen von Phosphor ausschieden. Auf der Oberfläche des Wassers in der Woulf'schen Flasche hatte sich eine ansehnliche Menge einer klaren leichten Flüssigkeit angesammelt. Offenbar war dieselbe von dem entweichenden Gas mit übergerissen. Eine Untersuchung ergab, dass dieselbe aus Benzol bestand. Unter beständigem Erwärmen der Flüssigkeit wurde so lange

Bromwasserstoffgas eingeleitet, bis dasselbe unverändert entwich. Nun wurde die Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg langsam auf 160°, und dann rasch auf 250°. Die Hauptmenge der Flüssigkeit ging von 255—257° über. Anfänglich klar und wasserhell, schied sie nach einigem Stehen eine nicht unbeträchtliche Menge freien Phosphors ab. Erhitzt man die Flüssigkeit im zugeschmolzenen Rohr auf circa 300°, so scheidet sich der Phosphor mit prachtvoll rother Farbe im amorphen Zustand ab. Die Flüssigkeit kann vollständig davon abgegossen werden. Bei einer nochmaligen Fraction im Kohlensäurestrom ging dieselbe grösstentheils bei 260° über, war schwachgelb gefärbt, und schied selbst nach längerem Stehen keinen Phosphor mehr ab. Die auf die angegebene Weise möglichst gereinigte Substanz ergab sich als Phosphenyldibromid.

Brombestimmung.

1) 0,4185 Gramm Substanz gaben mit Wasser zersetzt 0,5810 Gr. AgBr entsprechend 0,247 Gr. Brom.

2) 0,3500 Grm. Substanz gaben mit Wasser zersetzt 0,4902 Grm. AgBr entsprechend 0,2085 Grm. Br.

Berechnet:	Gefunden:	
	1.	2.
$C^6 = 26,85$		
$H^5 = 1,85$		
$P = 11,60$		
$Br^2 = 59,70$	59,02	59,57
100,00		

Das Phosphenyldibromid bildet im reinen Zustande eine klare, wasserhelle Flüssigkeit, von schwachem, dem Phosphenylchlorid ähnlichen Geruch. Durch längeres Stehen an dem Licht färbt es sich anfangs gelb, und später trübt es sich unter Abscheidung eines rothen Körpers. (Amorpher Phosphor?) Sein specifisches Gewicht beträgt 1,8662 bei 17° C. Mit Wasser zersetzt sich das Phosphenyldibromid analog dem Phosphenylchlorid unter heftigem Zischen, in Bromwasserstoff und phosphenylige Säure, und man bemerkt den intensiven Geruch des Phenylphosphins. Dasselbe ent-

steht jedoch hierbei nur in solchen Spuren, dass es ausser durch den Geruch nicht nachgewiesen werden konnte. Die Hauptzersetzung folgt demnach der Gleichung

$$C^6H^5PBr^2 + 2H^2O = C^6H^5P(OH)^2 + 2HBr.$$

Auch hier sieht man wieder deutlich den Unterschied im Verhalten der Chlor- Brom- und Jodverbindungen. Bei der Zersetzung von Phosphenylchlorid entsteht bekanntlich kein Phenylphosphin; bei der des Bromids tritt es schon spurenweise auf, und die Zersetzung des Phosphenyljodids kann als Methode zur Darstellung desselben benützt werden.

Bei der Zersetzung des Phosphenyldibromids mit Wasser trat, auch wenn dasselbe noch so sorgfältig gereinigt war, stets ein fester Kohlenwasserstoff in geringen Mengen auf. Ich sammelte von mehreren Zersetzungen diesen Körper. Er löste sich sehr leicht in Alkohol und Aether, und krystallisirte beim Verdampfen des Lösungsmittels in grossen, farblosen Blättern aus. Dieselben hatten einen angenehmen, fruchtartigen Geruch, der sehr an den des Diphenyls erinnerte. Der Schmelzpunkt des Körpers lag zwischen 70 und 71° und bestätigt somit, dass der Körper wirklich Diphenyl war. Die Entstehung desselben hat jedoch mit der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Phosphenylchlorid nichts gemein. Ich habe mich überzeugt, dass selbst das reinste Phosphenylchlorid Spuren dieses Kohlenwasserstoffs, und das welches ich zu meinen Versuchen verwandte ziemlich beträchtliche Mengen davon enthielt. Jedenfalls verdankt das Diphenyl seine Entstehung den Benzoldämpfen, welche bei der Darstellung von Phosphenylchlorid in Gemeinschaft mit Phosphorchlorür durch ein glühendes Rohr streichen.

Ich habe auch die unter 165° siedenden Antheile, welche ich bei der fraktionirten Destillation des Einwirkungsprodukts von Bromwasserstoffsäure auf Phosphenylchlorid erhielt, einer Untersuchung unterworfen. Ich fand dieselben bestehend aus Phosphorchlorür, Phosphorbromür Benzol und Monobrombenzol. Alle diese Körper wurden jedoch nur in verhältnissmässig geringer Menge gefunden, so dass man sagen kann, die Ein-

wirkung der Bromwasserstoffsäure auf Phosphenylchlorid sei in der Hauptsache nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C^6H^5PCl^2 + 2HBr = C^6H^5PBr^2 + 2HCl.$$

Das Auftreten von Benzol, Phosphorchlorür und Phosphorbromür beweisen aber auch, dass die Bromwasserstoffsäure, obschon nur zum geringsten Theile fähig ist, das Phosphenylchlorid vollständig zu zersetzen.

$$C^6H^5PCl^2 + HBr = C^6H^6 + PCl^2Br.$$

Durch Spaltung könnte aus der letzteren Verbindung Phosphorchlorür und Phosphorbromür erzeugt werden:

$$3PCl^2Br = 2PCl^3 + PBr^3.$$

Monobrombenzol und freier Phosphor scheinen in ihrem Entstehen ein und demselben Process anzugehören.

$$C^6H^5PCl^2 + HBr = C^6H^5Br + PCl^2H.$$

$$3PCl^2H = PH^3 + 2PCl^3.$$

$$PH^3 + PCl^3 = 2P + 3HCl.$$

Eine theilweise Bestätigung dieser letzten Ansicht finde ich in dem Umstande, dass ich im Verlauf der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Phosphenylchlorid mehrmals Gelegenheit hatte, das Auftreten von Phosphorwasserstoff zu bemerken.

Auch nach der zweiten von Michaelis [1]) angegebenen Methode der Einführung organischer Radicale in die Halogenverbindungen des Phosphors, habe ich das Phosphenyldibromid erhalten und zwar in vorzüglicher Reinheit. Gut getrocknetes Quecksilberdiphenyl wurde mit überschüssigem Phosphorbromür am umgekehrten Kühler während fünf Stunden erwärmt. Ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer zeigte, dass der Siedepunkt derselben langsam, aber stetig stieg. Zuletzt blieb er bei ungefähr 190° constant. Die Einwirkung geht hier unter Bildung von Quecksilberbromid vor sich:

$$2PBr^3 + (C^6H^5)^2Hg = 2PBr^2C^6H^5 + HgBr^2$$

Nachdem ich die Flüssigkeit von dem am Boden des Kolbens als schweres Pulver sich absetzenden Quecksilberbromür durch Decantiren und Nachwaschen mit Phosphorbromür vollstän-

1) Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 922.

dig getrennt hatte, erhielt ich bei der fraktionirten Destillation zwei Produkte. Reines Phosphorbromür, und eine bei 255 bis 257° siedende, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Eine Brombestimmung bestätigte die Bildung von Phosphenyldibromid.

Brombestimmung.

0,544 Gr. angew. Substanz gaben mit Wasser zersetzt 0,7792 Gr. AgBr entsprechend 0,3315 Grm. Br.

Berechnet:	Gefunden:
$C^6 = 26,85$	
$H^5 = 1,85$	
$P = 11,60$	
$Br^2 = 59,70$	59,81 %
100,00	

Uebrigens blieb die Ausbeute an Phosphenyldibromid weit hinter der theoretisch berechneten Menge zurück. Das nach dieser Methode erhaltene Produkt ist identisch mit dem durch Zersetzen des Phosphenylchlorids mit Bromwasserstoffsäure erhaltenen. Durch Zersetzen mit Wasser macht sich ebenfalls der Geruch nach Phenylphosphin bemerkbar; die Lösung bleibt übrigens vollständig klar und scheidet keine Spur Diphenyl ab.

b) Phosphenyltetrabromid.

$C^6H^5 \cdot PBr^4$.

Wie das Phosphenylchlorid noch 1 Mol. Chlor, so addirt auch das Phosphenylbromid noch 1 Mol. Brom und bildet damit Phosphenyltetrabromid. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde so verfahren, dass aus einem Scheidetrichter langsam etwas mehr als 1 Mol. Brom in das gutgekühlte Phosphenyldibromid floss, während die erstarrende Oberfläche von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab zerstochen wurde. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Broms durch einen kräftigen Kohlensäurestrom, bildet das Phosphenyltetrabromid ein gelbrothes trockenes Pulver von schwachem stechenden Geruch. An die Luft gebracht stösst es dicke Wolken von

Bromwasserstoffsäure aus, und mit Wasser zersetzt es sich unter heftigem Zischen zu Phosphenylsäure und Bromwasserstoffsäure.

$$C^6H^5PBr^4 + 3H^2O = C^6H^5PO(OH)^2 + 4HBr.$$

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 207°. Erhitzt man dieselbe im offenen Röhrchen, so färbt sie sich zuerst ganz dunkelroth und sublimirt dann in rothgelben, sternförmig gruppirten Nadeln, deren Krystallform scheinbar monoklin ist. Die Zusammensetzung der Verbindung schien mir durch die Synthese hinlänglich festgestellt.

c) Phosphenylhexabromid.

$$C^6H^5PBr^4 \cdot Br^2.$$

Lässt man zu dem Phosphenyltetrabromid noch 1 Mol. Brom hinzutropfen, so wird auch das noch, jedoch unter nur schwacher Wärmeentwickelung aufgenommen. Das Phosphenylhexabromid ist dem Tetrabromid sehr ähnlich nur etwas dunkler gefärbt. An die Luft gebracht raucht es stark; mit Wasser zerfällt es in freies Brom, Bromwasserstoffsäure und Phosphenylsäure:

$$C^6H^5PBr^4Br^2 + 3H^2O = C^6H^5PO(OH)^2 + Br^2 + 4HBr.$$

Beim Erhitzen des Phosphenyltetrachlorids entweicht zuerst Brom, und dann fängt die Verbindung bei etwa 110° an zu sublimiren. An den kälteren Theilen des Gefässes setzen sich breite prysmatische Nadeln mit pyramidaler Zuspitzung ab, die scheinbar dem rhombischen System angehören. In seiner Zusammensetzung ist das Hexabromid analog dem Chlorbromphosphor $PCl^3 \cdot Br^4$ und dem Phosphenylchlorotetrabromid $C^6H^5PCl^2 \cdot Br^4$.

Phosphenylsulfochlorid und Derivate.

Die Einwirkung von Sauerstoff auf Phosphenylchlorid war bereits früher von A. Michaelis [1]) studirt, und die Bildung eines Oxychlorids nachgewiesen worden. Es war

1) Ber. d. d. chem. Ges. VI. 818.

von Interesse, zu erfahren, ob das Phosphenylchlorid eben so leicht Schwefel addire, oder ob es sich in dieser Beziehung dem Phosphorchlorür ähnlich verhalte. Zur Vervollständigung der Kenntniss des Phosphenylchlorids habe ich daher diese Untersuchung ausgeführt.

1) Phosphenylsulfochlorid.

$C^6H^5PCl^2 \cdot S$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde folgendermassen verfahren. Fein geriebener und getrockneter Schwefel wurde in äquivalenter Menge zu Phosphenylchlorid gebracht. Erst bei schwachem Erwärmen löste sich derselbe zu einer klaren goldgelben Flüssigkeit auf. Bei fortgesetzter Wärmezufuhr färbte sich die Flüssigkeit dunkler und plötzlich schäumte dieselbe mit explosiver Heftigkeit, und manchmal unter Feuererscheinung stark auf, worauf sie wieder ruhig zu sieden fortfuhr. Die Farbe derselben war jetzt beinahe schwarz geworden. Ich liess noch etwa eine Stunde am Rückflusskühler ruhig sieden, worauf ich die Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterwarf. Bei 270° geht eine klare, wasserhelle Flüssigkeit über; erhitzt man nur etwa 10° höher, so tritt unter lebhaftem Aufschäumen Zersetzung ein; es entweichen Ströme von Salzsäure, und im Destillationsgefässe bleibt eine schwarze, poröse Masse zurück. Eine Analyse der bei 270° aufgefangenen Flüssigkeit ergab, dass dieselbe in der That aus dem gesuchten Sulfochlorid bestand.

Chlor- und Schwefel-Bestimmung.

1) 0,7394 Grm angewandte Substanz gaben mit gebranntem Marmor geglüht 1,0018 Grm AgCl entsprechend 0,2487 Grm. Cl.

2) 0,4764 Grm. angewandte Substanz gaben mit rauchender Salpetersäure zersetzt 0,5456 Grm. $BaSO^4$ entsprechend 0,0749 Gr. S.

	Berechnet:	Gefunden:	
C^6 =	34,12	—	—
H^5 =	2,37	—	—
P =	14,69	—	—
S =	15,17	—	15,73
Cl^2 =	33,65	33,50	—
	100,00		

Das Phosphenylsulfochlorid ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, von starkem Lichtbrechungsvermögen. In der Kälte zeigt es einen schwachen aromatischen Geruch, der in der Wärme heftig stechend und zu Thränen reizend wird. Im allgemeinen entsprechen seine Eigenschaften denen des Phosphorsulfochlorids. Namentlich ist die auffallende Gleichheit, die in der Differenz der Siedepunkte zwischen den Sulfo- und Oxychloriden liegt, sehr merkwürdig. Dieselbe beträgt für Phosphorsulfochlorid und Phosphoroxychlorid = 122—110 = 12 °; für Phosphenylsulfo- und -oxychlorid genau dasselbe, nämlich 270 — 258 = 12 °. Das spezifische Gewicht des Phosphenylsulfochlorids ist = 1,376 bei 15 ° C. Es ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern zerfällt beim Erwärmen theilweise. Unter vermindertem Druck zersetzt es sich etwas weniger leicht, doch ist auch hier der Zerfall der Verbindung nicht ganz zu vermeiden. Bei 130 mm. Druck liegt der Siedepunkt des Phosphenylsulfochlorids bei 205 °. An der Luft raucht dasselbe in reinem Zustande fast nicht, und von Wasser wird es erst durch anhaltendes stundenlanges Kochen vollständig zersetzt, indem sich unter Entwickelung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff Phosphenylsäure bildet:

$$C^6H^5PCl^2{\cdot}S + 3H^2O = C^6H^5PO(OH)^2 + 2HCl + H^2S.$$

Beim Erhitzen von Phosphorsulfochlorid mit Natronlauge bildet sich das Natronsalz einer Säure $PS(OH)^3$, welches durch Säuren zersetzt wird unter Bildung von Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefel und phosphoriger Säure. Ein analoges Salz scheint sich auch bei der Behandlung von Phosphenylsulfochlorid mit Kalilauge zu bilden, jedoch ist es mir nicht gelungen, dasselbe rein darzustellen. Verdünnte Kalilauge wirkt erst in der Hitze auf das Phosphenylsulfochlorid ein, und nach einigen Stunden ist die Zersetzung vollendet; dagegen wird es von concentrirter Lauge sofort unter heftiger Reaction zersetzt. Nachdem die Reaction beendet war, wurde das Zersetzungsprodukt auf dem Wasserbad eingedampft. Der beinahe trockene Rückstand wurde alsdann mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei viel Chlorkalium zurückblieb, und das gebildete sulfosaure Salz sich

mit rother Farbe im Alkohol löste. Beim Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbad und über Schwefelsäure im Vacuum fiel das Salz in feinen Nadeln aus. Dieselben sind im Uebrigen sehr unbeständig, und die alkoholische Lösung selbst liess bei stärkerer Concentration einen merkaptanartigen Geruch bemerken. Die Zersetzung scheint allem Anschein nach gemäss der Gleichung:

$$C^6H^5PCl^2S + 4KOH = C^6H^5PS(OK)^2 + 2KCl + 2H^2O.$$

verlaufen zu sein, denn die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung schied auf Zusatz von Säure freien Schwefel ab, und in dem rückständigen Chlorkalium liess sich keine Spur von Schwefelmetall nachweisen. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage suchte ich das Bleisalz der Säure, und durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff die freie Säure selbst darzustellen. Beim Zusatz von essigsaurem Blei zu der stark mit Wasser verdünnten Lösung des Kalisalzes, fiel ein dicker weisser Niederschlag, der sich beim Kochen unter Bildung von Schwefelblei dunkel färbte. Das abfiltrirte und sorgfältig ausgewaschene Salz wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Verdunsten der vom Schwefelblei abfiltrirten klaren Flüssigkeit blieb eine weisse, krystallinische Masse zurück. Sie erwies sich als ein Gemenge von phosphenyliger Säure mit etwas Phosphenylsäure, und war vollständig frei von Schwefel. Etwas anhaftendes Diphenyl rührt vom Phosphenylchlorid her. Weder die Analysen des Kalisalzes und Bleisalzes, noch die der vermeintlichen Säure, gaben einigermassen annäherndes Resultat. Alle diese Thatsachen sind zwar nicht dazu angethan, die Existenz einer Phosphenylsulfosäure definitiv zu bestätigen, allein sie geben hinreichend Grund zu der Ansicht, dass sich bei der Einwirkung von Kalilauge auf Phosphenylsulfochlorid ein dem phosphorsulfosauren Natron $PS(ONa)^3$ entsprechendes Salz $C^6H^5PS(OK)^2$ bilden müsse, das viel leichter als jenes durch Säuren, und vielleicht auch schon durch Alkohol und Wasser, zerfällt in Phosphenylsäure und Schwefelwasserstoff einerseits, und phosphenylige Säure und freien Schwefel andrerseits. Dass letzteres in der That der Fall, beweist die

Thatsache, dass die verdünnte alkoholische Lösung des Kalisalzes auf Zusatz einer Säure freien Schwefel abscheidet. —

2) Phosphenylsulfosäureaethylester.

$$C^6H^5 \cdot PS\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5.\end{matrix}$$

Phosphenylsulfochlorid löst sich in Alkohol unter schwacher Wärmeentwickelung auf. Erwärmt man die Lösung am Rückflusskühler, so tritt lebhafte Salzsäureentwickelung ein. Die erhaltene Flüssigkeit wird hierauf mit viel Wasser versetzt, wobei sich der Ester in schweren kleinen Tröpfchen ausscheidet. Nach der Trennung durch den Scheidetrichter wird derselbe in gewöhnlichem absolutem Aether gelöst, die Lösung längere Zeit über Chlorcalcium stehen gelassen, und schliesslich der Aether auf dem Wasserbade im trockenen Wasserstoffstrome abdestillirt. Der Phosphenylsulfosäureaethylester hinterbleibt hierbei als dickes, gelbes, klares Oel. Die Analyse ergab:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1689 Grm, angewandte Substanz ergaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,3256 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0888 Grm. Kohlenstoff und 0,1096 Grm. Wasser, entsprechend 0,0113 Grm. Wasserstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C^{10} =	52,17 %	52,56 %
H^{15} =	6,52 »	6,37 «
P =	13,49 »	—
S =	13,91 »	—
O^2 =	13,91 »	—
	100,00	

Der Phosphenylsulfosäureaethylester besitzt einen schwach aromatischen, entfernt an Terpentinöl erinnernden Geruch, und erstarrt selbst bei einer Temperatur von — 17 ° noch nicht. Bei 13 ° C ist sein specifisches Gewicht 1,12. In Wasser ist er vollkommen unlöslich, und wird selbst nach mehrstündigem Erhitzen davon nicht zersetzt. Beim Versuch

den Ester zu destilliren, schäumt derselbe stark auf, und liefert ein Destillat, das durch seinen penetranten Geruch sehr lebhaft an Mercaptan erinnert.

3) Phosphenylsulfosäurephenylester.

$$C^6H^5 \cdot PS\begin{matrix}OC^6H^5\\OC^6H^5\end{matrix}$$

In ganz analoger Weise wie Alkohol, wirkt auch das Phenol auf Phosphenylsulfochlorid ein. Der Vorgang, der dabei statt hat, verläuft nach der Gleichung:

$$C^6H^5PSCl^2 + 2C^6H^5OH = C^6H^5PS\begin{matrix}OC^6H^5\\OC^6H^5\end{matrix} + 2HCl.$$

Beim Zusammenbringen entsprechender Mengen von Phenol und Phosphenylsulfochlorid findet in der Kälte zunächst keine Einwirkung statt. Erst beim Erwärmen löst sich das Phenol auf, und es tritt eine langsame Salzsäureentwickelung ein. Sobald dieselbe vorüber ist, wird die Flüssigkeit mit Alkohol aufgenommen, die Lösung mit Wasser geschüttelt, um etwa überschüssiges Phenol zu entfernen, und hierauf das sich absetzende, dicke, schwere Oel, mit dem Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt. Hierauf wird die erhaltene trübe Flüssigkeit in Aether gelöst, die Lösung über Chlorcalcium getrocknet und alsdann das Lösungsmittel wie vorhin bei dem Aethylester entfernt. Aus der Analyse berechnete sich die Formel des Phosphenylsulfosäurephenylesters:

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

0,2272 Grm. angewandte Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,5510 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,15027 Grm. Kohlenstoff und 0,0935 Grm. Wasser, entsprechend 0,0104 Grm. Wasserstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C^{18} =	66,26%	66,13%
H^{15} =	4,60 »	4,57 »
P =	9,51 »	—
S =	8,82 »	—
O^2 =	9,85 »	—
	100,00	

Der Phosphenylsulfosäurephenylester bildet ein gelbliches, klares, äusserst schwer bewegliches Oel, von angenehmem, schwach aromatischem Geruch. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, und ist aus diesen Lösungen durch Wasser wieder fällbar. Er lässt sich nicht destilliren, sondern bräunt sich beim Erhitzen, schäumt stark auf, und liefert höchst übelriechende Destillationsprodukte. Im Destillationsgefäss schiessen beim Erkalten lange blätterartige Krystalle an, deren Geruch und Aussehen an Phenol erinnern. Der Ester erstarrt nicht in einer Kältemischung.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphenylchlorid.

Diese Untersuchung wurde erst ganz zum Schlusse meiner Arbeit ausgeführt, und zwar lediglich zu dem Zweck, die Produkte der Einwirkung von Schwefel auf Phenylphosphin mit denen von Schwefelwasserstoff auf Phosphenylchlorid zu vergleichen. Trotzdem dieselbe noch nicht als abgeschlossen zu betrachten ist, sei es mir gestattet, die Resultate, die ich dabei gewonnen, hier mitzutheilen.

Leitet man gut getrocknetes Schwefelwasserstoffgas durch Phosphenylchlorid, so tritt in der Kälte keinerlei Einwirkung ein. Erhitzt man jedoch das Phosphenylchlorid bis nahe zu seinem Siedepunkt, so entweicht viel Salzsäure und fast keine Spur von Schwefelwasserstoff verlässt den Apparat. Beim Beginne der Einwirkung floss nur wenig Phosphenylchlorid in dem auf dem Kölbchen angebrachten Rückflusskühler zurück, mit der Dauer des Einleitens nahm dies stetig ab, und als zuletzt der Schwefelwasserstoff unverändert den Apparat verliess, hatte es gänzlich aufgehört. Die anfänglich wasserhelle Flüssigkeit hatte jetzt eine goldgelbe Farbe angenommen. Beim Erkalten wurde dieselbe immer dickflüssiger und zuletzt ging sie in eine zähe, fadenziehende Masse über, die ihre Durchsichtigkeit nicht verloren hatte. Als bestes Lösungsmittel für die entstandene Verbindung erwies sich heisser Aether. Auf dem Wasserbade löste sich im Aether

ziemlich viel auf, jedoch blieb noch eine trübe, schmierige Masse zurück, die durch ihr Aussehen sehr an Schwefelphosphor erinnerte. Bei der Zersetzung mit rauchender Salpetersäure lieferte sie in der That einen Kuchen von Schwefel, und in der Flüssigkeit liess sich neben Schwefel viel Phosphor nachweisen. Aus der erhaltenen aetherischen Lösung schieden sich beim Erkalten schöne, weisse, nadelförmige Krystalle aus. Die darüber stehende klare Flüssigkeit wurde davon abgegossen, die Krystalle mit kaltem Aether abgespült, und hierauf die aetherische Lösung auf dem Wasserbad im Kohlensäurestrom eingeengt. Es hinterblieb ein dickes, gelbes Oel, das im Geruch und Aussehen sehr an Phenylphosphinsulfid erinnerte. Die Elementaranalyse und das Verhalten der Verbindung gegen gewisse Reagentien ergaben jedoch, dass die Verbindung ein Phosphenylsulfid, — sagen wir Isophosphenylsulfid — war.

a) Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

0,3032 Grm. angewandte Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,5750 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1568 Grm. Kohlenstoff und 0,1294 Grm. Wasser, entsprechend 0,0143 Grm. Wasserstoff. Oder

Kohlenstoff = 51,71 %
Wasserstoff = 4,74 »

b) Schwefelbestimmung.

0,6970 Grm. angewandte Substanz gaben mit rauchender Salpetersäure oxydirt: 1,1148 Grm. $BaSO^4$, entsprechend 0,1531 Grm. Schwefel. Oder

Schwefel = 21,96 %.

Berechnet:		Gefunden:
C^6 = 51,43	—	51,71
H^5 = 3,57	—	4,74
P = 22,14	—	—
S = 22,86	21,96	—
100,00		

Hiernach verläuft also die Reaction nach der Gleichung:

$$C^6H^5PCl^2 + H^2S = C^6H^5PS + 2HCl.$$

In ihrer Zusammensetzung unterscheidet sich diese Verbindung von dem Phenylphosphinsulfid nur durch ein Weniger von zwei Wasserstoffatomen; sie ist demselben, wie gesagt, auch sonst sehr ähnlich. In ihrem Verhalten jedoch unterscheiden sich beide Körper auf das Wesentlichste. Während nämlich bei der Oxydation von Phenylphosphinsulfid mit concentrirter Salpetersäure neben Schwefelsäure auch Phosphenylsäure entsteht, erhält man mit dem Isophosphenylsulfid auf gleiche Weise verfahrend, keine Phosphenylsäure, sondern Diphenylphosphinsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure. Die Diphenylphosphinsäure scheidet sich beim Erkalten der salpetersauren Lösung in prachtvollen Nadeln aus; dieselben zeigen genau den Schmelzpunkt 190°. Mit salpetersaurem Silber bildet sich daraus das schon früher von A. Michaelis und F. Graeff[1]) beschriebene Silbersalz der Diphenylphosphinsäure, das bei der Analyse folgendes Resultat lieferte:

Silberbestimmung.

0,3800 Grm. Substanz gaben in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure ausgefällt 0,1672 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,12583 Grm. Silber.

Berechnet:		Gefunden:
C^{12} =	44,31%	—
H^{10} =	3,07 »	—
P =	9,54 »	—
O^2 =	9,85 »	—
Ag =	33,23 »	33,11%
	100,00	

Die Bildung von Diphenylphosphinsäure ist somit unzweifelhaft nachgewiesen. Es muss desshalb die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphenylchlorid erhaltene Verbindung C^6H^5PS ebenfalls als eine Diphenylverbindung betrachtet werden, und es muss bei dieser Einwirkung eine molekulare Umlagerung stattgefunden haben. Die Wahrscheinlichkeit liegt nahe, dass dem Isophosphenylsulfid, wie

1) Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 1304.

ich die Verbindung aus diesem Grund genannt habe, die doppelte Molekulargrösse zukommt, es also die Zusammensetzung $(C^6H^5PS)^2$ besitzt. Die Constitution desselben müsste dann vielleicht

$$(C^6H^5)^2=P\_S\_P=S$$

sein, denn nur dann, wenn beide Phenylreste an ein und demselben Phosphoratom haften, kann bei der Oxydation Diphenylphosphinsäure und Phosphorsäure entstehen. Eine ganz ähnliche Umlagerung hat A. Broglie[1]) nachgewiesen. Bei längerem Erhitzen auf 280° im zugeschmolzenen Rohr spalten sich zwei Moleküle Phosphenylchlorid in Diphenylphosphorchlorür und Phosphorchlorür

$$(C^6H^5PCl^2)^2=(C^6H^5)^2PCl+PCl^3.$$

Bei der Verbindung C^6H^5PS jedoch tritt in der Hitze die Umlagerung so ein, dass keine Spaltung dabei stattfindet, also kein Phosphortrisulfid gebildet wird, sondern der Schwefelphosphorrest mit dem Diphenylphosphorrest verbunden bleibt. Nach dieser Voraussetzung wäre also das Isophosphenylsulfid $(C^6H^5)^2P\_S\_PS$ ein Phosphortrisulfid $S=P\_S\_P=S$, in welchem ein Schwefelatom durch zwei Phenylgruppen ersetzt ist. Da das Phosphortrisulfid in Aether unlöslich ist, so konnte die Verbindung nicht damit verunreinigt sein. Das ganze Verhalten derselben entspricht keineswegs einem wirklichen Phosphenylsulfid, wesshalb es zweckmässig erschienen ist, dieselbe mit dem Namen Isophosphenylsulfid zu belegen.

Eingänglich dieses Artikels erwähnte ich kurz eines weissen krystallinischen Körpers, der sich beim Erkalten der ätherischen Lösung des Einwirkungsprodukts von Schwefelwasserstoff auf Phosphenylchlorid abschied. Derselbe bildet lange, weisse Nadeln von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 192 bis 193°. Von Wasser wird er nicht angegriffen und ist erst in viel heissem Aether löslich. Schon das Verhalten dieser Verbindung gegen concentrirte, heisse Salpetersäure beweist, dass man es auch hier mit einer Diphenylverbindung zu

1) Ber. d. d. chem. Ges. X. 628.

thun hat, indem sich beim Erkalten der Lösung grosse Mengen der prachtvollsten Nadeln von Diphenylphosphinsäure ausscheiden. Eine Elementaranalyse der Verbindung ergab folgende Werthe:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

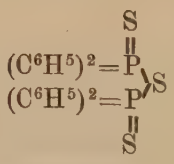
0,2554 Grm. der Substanz ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei: 05,788 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1578 Grm. Kohlenstoff und 0,1084 Grm. Wasser, entsprechend 0,0120 Grm. Wasserstoff. Oder

Kohlenstoff = 61,80%
Wasserstoff = 4,71%.

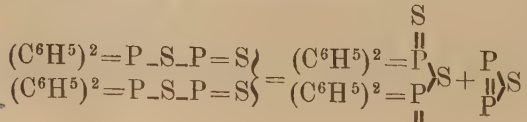
Hierauf berechnet sich die Formel $(C^6H^5)^4P^2S^3$, welche verlangt:

Berechnet:	Gefunden:
$C^{24} = 61,80\%$	61,80%
$H^{20} = 4,30$ »	4,71 »
$P^2 = 13,30$ »	—
$S^3 = 20,60$ »	—
100,00	

Die Verbindung kann man als ein Phosphorpentasulfid ansehen, in welchem 2 Atome Schwefel durch vier Phenylgruppen ersetzt sind. Die Constitution derselben wäre demnach:



Was die Bildung der Verbindung anbelangt, so ist es wahrscheinlich, dass dieselbe aus 2 Molekülen Isophosphenylsulfid entstanden ist, indem P^2S abgespalten wurde und die Reste unter Schwefelbindung sich vereinigten:



Das Auftreten von Schwefelphosphor, wie ich es Eingangs kurz erwähnte, scheint mir diese Ansicht sehr zu stützen.

Die Aethylester der phosphenyligen Säure.

1) Neutraler Phosphenylester.

$$C^6H^5P\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5.\end{cases}$$

Wie ich schon früher erwähnt habe, löst sich Phosphenylchlorid in Alkohol unter Wärmeentwicklung auf. Entfernt man den überschüssigen Alkohol durch Abdestilliren, oder im Vacuum über Schwefelsäure, so hinterbleibt in beiden Fällen ein dickes, fadenziehendes Oel, von schwachem, angenehm aromatischen Geruch. Erst nachdem dasselbe mehrere Tage im Exsiccator gestanden, erstarrt das Ganze zu einer blättrig-krystallinischen Masse. Die abgepressten Krystalle haben ihren Geruch beinahe völlig verloren. Sie lösen sich mit Leichtigkeit in Alkohol, und man erhält beim Eindunsten der Lösung breite, glänzende Blätter, die vollständig geruchlos sind. Der Analyse nach bestehen dieselben aus reiner phosphenyliger Säure.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2652 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt: 0,4947 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1351 Grm. Kohlenstoff und 0,1156 Grm. Wasser, entsprechend 0,0128 Grm. Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$C^6 = 50{,}70$	50,90
$H^7 = 4{,}92$	4,84
$P = 21{,}83$	—
$O^2 = 22{,}55$	—
100,00	

Die Verbindung zeigt den Schmelzpunkt der phosphenyligen Säure, löst sich in denselben Verhältnissen in Wasser, und giebt mit Eisenchlorid die charakteristische Reaktion derselben. Sie ist daher identisch, mit der durch Zersetzen des Phosphenylchlorids mit Wasser erhaltenen Säure. Die Ein-

wirkung des Alkohols auf Phosphenylchlorid lässt sich daher ausdrücken durch die Gleichung:

$$C^6H^5PCl^2 + 2C^2H^5OH = C^6H^5P(OH)^2 + 2C^2H^5Cl.$$

Es ist anzunehmen, dass neben dieser Reaktion auch noch wenig des sauren Phosphenylesters $C^6H^5{-}P\langle^{OH}_{OC^2H^5}$ gebildet wird, wenigstens tritt der Geruch dieses Esters in der durch Zersetzung von Phosphenylchlorid mit Alkohol erhaltenen dicken Flüssigkeit, sehr deutlich auf.

Da auf diese Weise der neutrale Phosphenylester nicht zu erhalten war, so liess ich jetzt nach bekannter Methode das Phosphenylchlorid auf Natriumäthylat einwirken. Ich verfuhr dabei folgendermassen: In eine nicht zu geräumige tubulirte Retorte wurde eine beliebige Menge Alkokol, der vorher über Natrium destillirt war, gebracht. Eine abgewogene, und auf das zu verwendende Phosphenylchlorid berechnete Menge gut gereinigten Natriummetalls wurde hierauf in kleinen Portionen hinzugefügt, und die Reaktion zuletzt durch schwaches Erwärmen unterstützt. Nachdem alles Natrium aufgenommen war, wurde der überschüssige Alkohol abdestillirt, und später der Krystallalkohol durch längeres Erhitzen im Oelbad auf 200° vollständig vertrieben. Das erhaltene Natriumalkoholat stellte eine schneeweisse schwammige Masse dar; dieselbe wurde in der Retorte so viel als möglich zu Pulver zerdrückt, und zur Mässigung der stattzufindenden Reaktion, mit absolutem Aether übergossen. Mit dem Hals der Retorte wurde ein Rückflusskühler in Verbindung gebracht und am Tubulus derselben ein zur Aufnahme des Phosphenylchlorids bestimmter Tropftrichter aufgesetzt. Letzteres liess ich nun Tropfen für Tropfen, langsam in die Retorte einfliessen. Es entstand jedesmal eine so bedeutende Reaktion, dass der zugesetzte Aether heftig zu kochen begann. Desshalb wurde der Bauch der Retorte gut gekühlt, worauf die Einwirkung ziemlich gemässigt verlief. Als alles Phosphenylchlorid zugesetzt worden war, wurde zur Beendigung der Reaktion noch längere Zeit am Rückflusskühler erwärmt, und hierauf die entstandene klare Flüs-

sigkeit, von dem am Boden sich absetzenden Kochsalz, durch Decantiren und Filtriren getrennt. Der Aether wurde nun im Wasserbade bei fortwährendem Durchleiten von trocknem Wasserstoff abdestillirt und die zurückbleibende, etwas trübe Flüssigkeit in ein kleineres Destillationsgefäss gebracht. Das Thermometer stieg rasch auf 230° und von da bis 235° ging eine klare, farblose Flüssigkeit über, die bei nochmaliger Destillation constant bei 235° siedete. Sie erwies sich als der neutrale Phosphenylester.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2289 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1613 Grm. Wasser, entsprechend 0,0179 Grm. Wasserstoff und 0,5120 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1396 Grm. Kohlenstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$C^{10} = 60,61$	61,02
$H^{15} = 7,75$	7,82
$P = 15,66$	—
$O^2 = 16,16$	—
100,00	

Die Umsetzung war also nach der Gleichung:

$$C^6H^5PCl^2 + 2C^2H^5ONa = C^6H^5P\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix} + 2NaCl.$$

verlaufen.

Der neutrale Phosphenylester bildet eine wasserhelle leichtbewegliche Flüssigkeit, von bewältigendem, höchst unangenehmem Geruch, der lebhaft an den des Diäthylphenylphosphins erinnert. Sein specifisches Gewicht ist 1,032 bei 16° C. Er ist also schwerer als Wasser, und löst sich nicht in demselben. Uebergiesst man in einer flachen Schale etwas des Esters mit Wasser, und bringt die Schale ins Vacuum über Schwefelsäure, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Wassers ein dickes zähes Oel von angenehmem, schwach aromatischem Geruch, welches sich als

2) Saurer Phosphenylester

$$C^6H^5P\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix}$$

erwies. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator wurde die Flüssigkeit analysirt. Bei der Verbrennung lieferte sie folgendes Resultat:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2712 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt: 0,5547 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1512 Grm. Kohlenstoff und 0,1572 Grm. Wasser, entsprechend 0,0174 Grm. Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$C^8 = 56{,}47$	55,77
$H^{11} = 6{,}47$	6.43
$P = 18{,}24$	—
$O^2 = 18{,}82$	—
100,00	

Das Wasser entzieht also dem neutralen Phosphenylester einen Aethylrest unter Bildung einer Estersäure:

$$C^6H^5P\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix} + H^2O = C^6H^5\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix} + C^2H^5OH.$$

Der saure Phosphenylester ist schwerer als Wasser und darin vollkommen unlöslich. Lässt man jedoch eine Mischung desselben mit Wasser längere Zeit stehen, so erhält man ein krystallinisches Produkt. Dasselbe ist ein Hydrat des sauren Esters, aber nur sehr unbeständig; im luftleeren Exsiccator verlieren die Krystalle ihr Wasser wieder und unveränderter saurer Phosphenylester hinterbleibt. Ich habe versucht, die Quantität des aufgenommenen Wassers zu bestimmen, jedoch ist mir dies nicht gelungen; denn selbst durch bloses Herausbringen auf Filtrirpapier zerfallen die Krystalle schon. Lässt man den sauren Phosphenylester mit etwas mehr Wasser längere Zeit in einem verschlossenen Glase stehen, so wird schliesslich auch der letzte Aethylrest fortgenommen und es entsteht phosphenylige Säure:

$$C^6H^5P\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix} + H^2O = C^6H^5P\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C^2H^5OH.$$

Vermittelst Aether lässt sich der unveränderte, saure Ester sehr leicht von der gebildeten phosphenyligen Säure trennen, da ersterer darin sehr leicht, letztere jedoch sehr schwer lös-

lich ist. Diese phosphenylige Säure erwies sich nach Schmelzpunkt, Löslichkeit, Eisenchloridreaktion, und Elementaranalyse als identisch mit der gewöhnlichen, aus Phosphenylchlorid und Wasserstoff erhaltenen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung der phosphenyligen Säure.

0,3036 Grm. Substanz ergaben 0,5623 Grm. Kohlensäure oder 0,1535 Grm. Kohlenstoff und 0,1392 Grm. Wasser oder 0,0154 Grm. Wasserstoff.

Berechnet:		Gefunden:
Kohlenstoff	= 50,70%	50,55%
Wasserstoff	= 4,92 »	5,09 »

Der saure Phosphenylester ist nicht destillirbar. Beim Erhitzen bräunt er sich stark und liefert ganz wenig eines durchdringend unangenehm riechenden, an Phenylphosphin erinnernden Destillats. Dasselbe könnte möglicherweise ein Monaethylphenylphosphin sein, und sich nach folgender Gleichung gebildet haben:

$$3C^6H^5P\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix} = C^6H^5P\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix} + C^6H^5PO\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\end{matrix}$$

wobei dann auch gleichzeitig der saure Ester der Phosphenylsäure entstünde. —

II. Theil.

Ueber Monophenylphosphin und einige seiner Derivate.

Monophenylphosphin.

$$C^6H^5\text{-}P\langle{}^{H}_{H}$$

Die Reduction des Phosphenylchlorids ist schon früher von A. Michaelis [1]) studirt worden. Zu diesem Behufe richtete er sein Augenmerk zunächst auf nascirenden Wasserstoff; allein die verschiedensten, in dieser Richtung angestellten Versuche blieben erfolglos. Zinkstaub und concentrirte oder gasförmige und trockene Salzsäure, Eisessig und Natriumamalgam waren nicht im Stande, die Reduction zu bewirken. Wohl entstand bei all diesen Versuchen etwas Phenylphosphin, aber die Menge desselben war so gering, dass es ausser durch den Geruch nicht nachgewiesen werden konnte.

A. Michaelis [2]) hat dann ferner gefunden, dass sich verhältnissmässig viel leichter als das Phosphenylchlorid die entsprechende Jodverbindung reduciren lasse. Zur Darstellung derselben leitet man trockene Jodwasserstoffsäure in Phosphenylchlorid. Es tritt sogleich massenhafte Entbindung von Salzsäure ein, und die Flüssigkeit erwärmt sich dabei. Sie nimmt schliesslich eine tiefdunkelrothe Farbe an und erstarrt zuletzt zu einem Krystallkuchen. Dieser absorbirt noch längere Zeit begierig Jodwasserstoffsäure, und schliesslich zeigt sich eine Gewichtszunahme, die der Bildung von jodwasserstoffsaurem Phosphenyljodid $C^6H^5PJ^2 \cdot HJ$ entspricht.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. VII. 6.
2) Ann. Chem. 181. 341.

Dieser Kuchen wird allmählig mit Wasser oder besser mit Alkohol zersetzt. A. Michaelis giebt für die Zersetzung folgende Gleichung an, die allen dabei auftretenden Erscheinungen vollkommen gerecht wird:

$$3C^6H^5PJ^2 \cdot HJ + 9C^2H^5OH = C^6H^5PH^2 + 2C^6H^5PO(OH)^2 + 3H^2O + 9C^2H^5J.$$

Ich habe jedoch beim ferneren Studium dieser Reaction gefunden, dass bei Weitem der grösste Theil des jodwasserstoffsauren Phosphenyljodids nach einer andern Gleichung zersetzt wird:

$$C^6H^5PJ^2HJ + 3C^2H^5OH = C^6H^5P(OH)^2 + H^2O + 3C^2H^5J.$$

Die hiernach entstehende phosphenylige Säure zerfällt in der Hitze, worauf schon A. Michaelis und Ananoff[1]) aufmerksam gemacht haben, in Phenylphosphin und Phosphenylsäure. Wird das Erhitzen jedoch zu weit getrieben, so zerfällt auch noch die gebildete Phosphenylsäure in Benzol und Metaphosphorsäure. Michaelis und Ananoff führten diesen Versuch mit nur wenigen Grammen phosphenyliger Säure aus und konnten die Bildung von Phosphenylsäure nicht constatiren. Jedoch vermutheten sie, dass die Reaction in zwei Phasen verlaufe, dass sich zuerst, ähnlich wie aus phosphoriger Säure Phosphorwasserstoff und Orthophosphorsäure, Phenylphosphin und Phosphenylsäure bilde, und dass diese letztere dann, entsprechend wie Orthophosphorsäure in Wasser und Metaphosphorsäure, in Benzol und Metaphosphorsäure zerfalle. Sie geben für diese Ansicht folgende Gleichungen:

$$4PO^3H^3 = PH^5 + 3PO^4H^3.$$

$$PO^4H^3 = H^2O + PO^3H.$$

$$3C^6H^5PO^2H^2 = C^6H^5PH^2 + 2C^6H^5PO(OH)^2.$$

$$C^6H^5PO^3H^2 = C^6H^6 + PO^3H.$$

Ich bin heute in der Lage, diese Vermuthung bestätigen zu können. Die Versuche von Michaelis und Ananoff wurden von mir mit grösseren Quantitäten phosphenyliger

1) Ber. d. d. chem. Ges. VII. 1688. Ananoff. Inaugural Diss. Zürich. 1875.

Säure ausgeführt, und ich kam dabei zu dem günstigen Resultat, dass sich das Phenylphosphin durch trockene Destillation der phosphenyligen Säure in ziemlich bedeutenden Mengen erhalten lasse. Michaelis und Ananoff kommen zwar in ihrer oben citirten Abhandlung zu dem Schluss, dass sich die trockene Destillation der phosphenyligen Säure als Darstellungsmethode für Phenylphosphin nicht eigne, indessen ist aber nicht zu übersehen, dass dieselben eben nur mit ganz geringen Mengen arbeiteten. Die phosphenylige Säure zur Darstellung des Phenylphosphins gewinnt man, indem man Phosphenylchlorid durch Alkohol zersetzt. Schon im ersten Theil meiner Arbeit wurde in dem Artikel Phosphenylester der Verlauf dieser Einwirkung genauer beschrieben. Das beim Abdestilliren des meisten überschüssigen Alkohols erhaltene dicke Oel wird in ein nicht zu kleines Destillationsgefäss gebracht, und so lange noch Alkohol vorhanden ist, schwach erwärmt. Während der ganzen Operation streicht fortwährend ein langsamer Strom trockener Kohlensäure durch den Apparat. Sobald aller Alkohol entfernt ist, hört die Destillation für längere Zeit gänzlich auf; die Flüssigkeit ist jetzt meistens trübe und braun gefärbt, und erst wenn dieselbe wasserhell geworden ist, was etwa bei einer Temperatur von 250 ° C stattfindet, beginnt unter lebhaftem Aufschäumen, bisweilen mit explosionsartiger Heftigkeit, die Bildung von Phenylphosphin. Man kann jetzt die Flamme unter dem Apparat entfernen, denn die Reaction geht, einmal begonnen, beinahe bis zum Ende fort. Sobald die Destillation des Phenylphosphins aufzuhören beginnt, unterstützt man die Reaction nochmals durch schwache Wärmezufuhr, bis sich dann im Kühler und in der Vorlage deutlich die Bildung von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten bemerkbar macht. Würde man noch jetzt mit Erwärmen fortfahren, so würde sich die entstandene Phosphenylsäure zersetzen. Diese nicht mischbaren Flüssigkeiten, die zuletzt übergehen, bestehen aus Benzol mit etwas Phenylphosphin einerseits, und Wasser andrerseits. Die gebildete Phosphenylsäure zerfällt nämlich bei einer bestimmten Temperatur in

Wasser und Pyrophosphenylsäure, und bei einer höheren wie schon gesagt, in Benzol und Metaphosphorsäure:

$$2C^6H^5PO^3H^2 = (C^6H^5P)^2O^5H^2 + H^2O.$$

$$C^6H^5PO^3H^2 = C^6H^6 + PO^3H.$$

Unterbricht man rechtzeitig die Reaction, so bildet der im Destillationsgefäss bleibende Rückstand eine farblose, glasartige Masse; sie besteht fast nur aus Pyrophosphenylsäure, verunreinigt mit wenig Metaphosphorsäure. Beim Stehen an der Luft wird sie in Folge von Wasseraufnahme oberflächlich trübe und undurchsichtig. Durch Auflösen in Wasser und Eindampfen bis zur Krystallisation erhält man daraus reine Phosphenylsäure. Durch Schütteln mit Chlorcalcium wird das übergegangene rohe Phenylphosphin zunächst getrocknet und dann rectificirt. Es destillirt vollständig von 160—161 ° über. Bei der Analyse ergab das Phenylphosphin:

Kohlenstoff- und Wassertoff-Bestimmung.

1) 0,3172 Grm. Phosphin gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,7666 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,2090 Grm. Kohlenstoff und 0,2054 Grm. Wasser, entsprechend 0,0228 Grm. Wasserstoff.

2) 0,1836 Grm. Phosphin lieferten 0,4414 Grm. Kohlensäure oder 0,1204 Grm. Kohlenstoff und 0,1062 Grm. Wasser, oder 0,0118 Grm. Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
$C^6 = 65,45$	65,90	65,56
$H^7 = 6,36$	6,87	6,43
$P = 28,19$	—	—
100,00		

Roh ist es gemischt mit Benzol und schwimmt desshalb auf Wasser; ausserdem enthält es stets etwas Diphenyl, das vom Phosphenylchlorid herrührt, und beim Destilliren zurückbleibt. Aus 100 Grammen gewöhnlichem Phosphenylchlorid wurden auf diese Weise stets 14 bis 15 Grm. Phosphin erhalten. Es entspricht diese Menge einer theoretischen Ausbeute von 60 Proc.

Die Eigenschaften des reinen Phenylphosphins sind zum

Theil schon früher von A. Michaelis[1]) beschrieben worden. Es bildet eine klare, wasserhelle Flüssigkeit von furchtbarem, süsslichen und haftenden Geruch und sehr starkem Lichtbrechungsvermögen. Sein Siedepunkt liegt bei 160 bis 161° C. und sein specifisches Gewicht ist = 1,001 bei 15° C. An der Luft oxydirt sich das Phosphin sehr leicht und wird dadurch milchig. Beim Uebergiessen von einem Gefäss in ein anderes erhitzt es sich in Folge der Sauerstoffaufnahme sehr bedeutend. In concentrirten Säuren ist das Phenylphosphin nicht löslich, oder doch nur spurenweise. Von warmer concentrirter Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung oxydirt. Mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure bildet es ein Phosphoniumjodid; mit gasförmiger Salzsäure entsteht eine solche Verbindung nicht. Schwefel wird unter Entwickeluug von Schwefelwasserstoff aufgelöst. Längeres Arbeiten mit Phenylphosphin verursacht Schwindel, Uebelkeit und Nasenbluten.

Phenylphosphoniumjodid.

$C^6H^5PH^3 \cdot J$.

Leitet man trockene Jodwasserstoffsäure über Phenylphosphin, so wird dieselbe unter bedeutender Wärmeentwickelung begierig verschluckt. Zuweilen erhitzt sich hiebei das Phosphin so sehr, dass Feuererscheinung eintritt, wesshalb es gerathen ist dasselbe während des Einleitens gut abzukühlen. Die Reaktion folgt der Gleichung:

$$C^6H^5PH^2 + HJ = C^6H^5PH^3J.$$

Man erhält auf diese Weise eine schön weisse Krystallmasse, die sich im Jodwasserstoffstrom unzersetzt sublimiren lässt. Dabei schmilzt sie zuerst, und ihre Dämpfe condensiren sich an den kälteren Stellen des Gefässes in Form von breiten, blätterartigen Krystallen. Bei der Analyse gab die so behandelte Substanz folgendes Resultat:

1) Ann. Chem. 181. 341.

Jodbestimmung.

0,2368 Grm. Phenylphosphoniumjodid gaben mit Wasser zersetzt 0,2298 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1242 Grm. Jod.

Berechnet:	Gefunden:
$C^6 = 30,25$	—
$H^8 = 3,36$	—
$P = 13,03$	—
$J = 53,36$	53,29.
100,00	

Das Phenylposphoniumjodid ist analog dem Salmiak. Es bildet weisse breite Nadeln, die im Capillarrohr bei 138° schmelzen. Ihr Geruch ist schwach phosphinartig und beim Erhitzen in Kohlensäure oder Wasserstoff zersetzen sie sich, sowie auch beim Zusammenbringen mit Wasser, in ihre Componenten.

Von gasförmiger Salzsäure wird Phenylphosphin kaum angegriffen, und auch von concentrirter wässeriger Salzsäure wird es nur spurenweise gelöst. Versetzt man jedoch die Salzsäure mit Platinchlorid, so bildet sich allmählig ein gelber körnig krystallinischer Körper, der wahrscheinlich Monophenylphosphoniumplatinchlorid $(C^6H^5PH^3Cl)^2PtCl^4$ ist. Die Krystalle sind in Wasser beinahe unlöslich; beim Erhitzen fliessen sie zu einer gelben, schmierigen Masse zusammen.

Phenylphosphin und Sauerstoff.

Die Produkte der langsamen Oxydation primärer Phosphine sind noch nicht untersucht worden. A. W. Hofmann, der die ersten und meisten primären Phosphine dargestellt hat, giebt leider keinerlei Mittheilungen über diesen Punkt, und auch sonst bietet die Litteratur dieser Verbindungen keine Anhaltspunkte. Nur W. Möslinger [1]) erwähnt bei der Beschreibung des Octylphosphins, dass dasselbe beim Stehen an der Luft langsam Sauerstoff aufnehme und dabei

1) Ber. d. d. chem. Ges. IX. 998 und Ann. Chem. 185. 71.

in einen Körper von saurer Natur übergehe, der jedenfalls zwischen dem Octylphosphin und der dazu gehörigen Säure in der Mitte liege, und demnach als octylphosphinige Säure zu bezeichnen sei.

Wie ich schon bei der Beschreibung des Phenylphosphins hervorgehoben habe, oxydirt auch dies sich beim Stehen an der Luft. Ein Tropfen desselben dem Einfluss der atmosphärischen Luft ausgesetzt, fängt sofort zu rauchen an, und ist nach wenigen Minuten vollständig erstarrt. Das erhaltene Produkt zeigt den Schmelzpunkt der phosphenyligen Säure und giebt deren charakteristische Reaktionen. Leitet man Sauerstoff zu Phenylphosphin, so tritt so starke Wärmeentwickelung auf, dass die Flüssigkeit alsbald entflammt. Durch vorsichtiges Kühlen kann man dem vorbeugen und ausserdem auch noch durch langsames Hinzutretenlassen des Sauerstoffs eine ganz gemässigte Reaktion erzielen. Die Flüssigkeit wird nach kurzer Zeit syrupdick, und geht zuletzt in einen schön weissen Krystallkuchen über. Schon das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffs bestätigte die Bildung von phosphenyliger Säure. 3,5 Grm. Phenylphosphin erfuhren eine Zunahme von 1,0 Grm., während die Theorie (2 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Phosphin) eine Zunahme von 1,02 Grm. verlangt. Das entstandene Oxydationsprodukt wurde aus Wasser umkrystallisirt, und hierauf verbrannt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I. 0,3304 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1482 Grm. Wasser, entsprechend 0,0164 Grm. Wasserstoff und 0,6042 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1670 Grm. Kohlenstoff.

II. 0,2578 Substanz ergaben:

0,1276 Grm. Wasser, oder 0,0141 Grm. Wasserstoff und 0,4765 Grm. Kohlensäure oder 0,1299 Grm. Kohlenstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
$C^6 = 50,70$	49,9	50,40
$H^7 = 4,92$	4,98	5,49
$P = 21,83$	—	—
$O^2 = 22,55$	—	—
100,00		

In Uebereinstimmung mit der quantitativen Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffs, ergiebt sich hieraus die Zusammensetzung $C^6H^5PO^2H^2$. Durch langsame Oxydation des Phenylphosphins bildet sich also nicht, wie man vermuthen könnte, das Oxyd $C^6H^5PH^2O$, sondern es werden zwei Atome Sauerstoff aufgenommen, und das entstehende Produkt ist eine Säure. Die tertiären Phosphine addiren im Gegensatz blos ein Atom Sauerstoff und bilden tertiäres Phosphinoxyd. Das gleiche Verhalten gegen Sauerstoff wie das Phenylphosphin, werden aller Wahrscheinlichkeit nach auch alle übrigen primären Phosphine zeigen.

Die bei der langsamen Oxydation des Phenylphosphins entstehende phosphenylige Säure ist in keiner Weise von der auf gewöhnlichem Wege erhaltenen verschieden. Sie zeigt an ein und demselben Thermometer denselben Schmelzpunkt, ihre Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, und sie giebt dieselben charakteristischen Reaktionen. Die Säuren sind mithin identisch.

Phenylphosphin und Schwefel.

Auch über die Natur der Verbindungen primärer Phosphine mit Schwefel ist so viel wie nichts bekannt. A. W. Hofmann [1]) giebt nur an, dass die Verbindungen des letzteren mit Monomethyl- und Monäthylphosphin flüssig sind.

Auf das Phenylphosphin wirkt der Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr allmählig ein. Nach 24 Stunden selbst ist fein zerriebener und getrockneter Schwefel noch nicht völlig aufgenommen. Bringt man den Schwefel jedoch zu nur wenig erwärmtem Phenylphosphin, so tritt lebhafte Feuererscheinung ein. In beiden Fällen lässt sich die Bildung von Schwefelwasserstoff direkt nachweisen. Um den bei dieser Einwirkung statthabenden Vorgang zu studiren, brachte ich in einem kleinen Kölbchen 1 Molekül Phenylphosphin mit einem Atom Schwefel zusammen. Das Kölbchen trug einen doppelt durchbohrten Kork, welcher einer-

1) Ber. d. d. chem. Ges. IV. 430 u. 605.

seits die Verbindung mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat, anderseits die mit einem U-Rohr, das alkalische Bleilösung enthielt, herstellte. Der ganze Apparat wurde auf ein Wasserbad gesetzt, und indem fortwährend ein Strom trockenen Wasserstoffs hindurchstrich, anfänglich nur schwach erwärmt. Nach und nach wurde die Temperatur bis zum Siedepunkt des Wassers gesteigert. Der Schwefel löste sich auf diese Weise allmählig völlig im Phenylphosphin auf. Dabei entwickelte sich etwas Schwefelwasserstoff, der von der alkalischen Bleilösung vollständig zurückgehalten wurde. Im Wasserstoffstrom liess ich das Kölbchen alsdann erkalten. Die Flüssigkeit hatte eine goldgelbe Farbe und eine syrupdicke Consistenz angenommen, und es schieden sich aus ihr nach einigem Stehen schöne weisse Kryställchen aus. Der ganze Kolbeninhalt wurde darauf wiederholt mit absolutem Aether ausgekocht; die dicke Flüssigkeit, das Hauptprodukt der Einwirkung, löste sich so völlig auf, und nur die Krystalle blieben, als in Aether unlöslich, zurück. Die ätherische Lösung wurde darauf im Wasserstoffstrome vom Lösungsmittel befreit, wobei die entstandene Verbindung als dickes, gelbes Oel, von unangenehmem Geruch zurückblieb. Die Elementaranalyse desselben ergab, dass die Verbindung als Phenylphosphinsulfid $C^6H^5PH^2S$ anzusprechen sei.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I. 0,2464 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,1122 Grm. Wasser, oder 0,0124 Grm. Wasserstoff und 0,4536 Grm. Kohlensäure, oder 0,1237 Grm, Kohlenstoff.

II. 0,2810 Grm. Substanz gaben: 0,1306 Grm. Wasser, oder 0,0145 Grm. Wasserstoff und 0,5174 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1411 Grm. Kohlenstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
auf $C^6H^5PH^2S$	I.	II.
C^6 = 50,70	50,20	50,21
H^7 = 4,93	5,06	5,12
P = 21,83	—	—
S = 22,54	—	—
100,00		

Auch die Menge des von der alkalischen Bleilösung aufgenommenen Schwefelwasserstoffs habe ich quantitativ ermittelt, und gefunden, dass dieselbe nur sehr gering war. Bei dem Versuch waren 2 Grm. Phenylphosphin und 0,6 Grm. Schwefel zur Verwendung gekommen. Nach der Oxydation des filtrirten und ausgewaschenen Schwefelbleis durch concentrirte und rauchende Salpetersäure, wurden 0,44 Grm. Bleisulfat gewonnen, welche 0,046 Grm. Schwefel entsprechen. Danach ist die Hauptreaktion offenbar nach der Gleichung:

$$C^6H^5PH^2 + S = C^6H^5PH^2S$$

verlaufen. Bei einem weitern Versuch liess ich mehr Schwefel auf das Phenylphosphin einwirken, als einem Atom entspricht. Auch diesmal wurde derselbe vollständig aufgenommen, jedoch entwickelte sich dabei sehr viel mehr Schwefelwasserstoff, und auch von der erwähnten krystallinischen Verbindung schied sich beim Erkalten beträchtlich mehr aus.

Das Phenylphosphinsulfid bildet eine farblose, bis gelbliche, schwer bewegliche Flüssigkeit, von höchst widerwärtigem, zugleich an Phenylphosphin und Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch. In Alkohol und Aether ist dasselbe ziemlich leicht löslich; beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Schwefel. Von concentrirter Salpetersäure wird es unter heftiger Reaktion gelöst; sowohl bei längerem Stehen als auch auf Wasserzusatz bleibt diese Lösung klar. Das Phenylphosphinsulfid ist nicht destillirbar. Beim längeren Erhitzen schäumt es stark auf, es entweicht Schwefelwasserstoff und unter Abspaltung von Phenylphosphin bildet sich Isophosphenylsulfid:

$$2C^6H^5PH^2S = C^6H^5PS + C^6H^5PH^3 + H^2S.$$

Oxydirt man jetzt mit concentrirter Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten sofort die prächtigen Nadeln der Diphenylphosphinsäure aus, die genau den Schmelzpunkt 190° zeigen.

Ich habe schon mehrfach eines krystallinischen Körpers erwähnt, der sich stets beim Erkalten des Einwirkungsprodukts von Schwefel auf Phenylphosphin ausscheidet. Er entsteht immer nur in geringen Mengen. Er bildet schöne,

weisse, nadelförmige Krystalle, die bei 138° C. schmelzen. Von concentrirter Salpetersäure wird der Körper unter heftiger Reaktion gelöst. Aus der klaren gelben Flüssigkeit scheidet sich selbst auf Zusatz von Wasser keine Diphenylphosphinsäure aus. Folgendes ist das Ergebniss der Elementarnnalyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1322 Grm. Substanz ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei: 0,0580 Grm. Wasser, oder 0,0064 Grm. Wasserstoff und 0,2962 Grm. Kohlensäure, oder 0,0808 Grm. Kohlenstoff. In Procenten:

Kohlenstoff = 61,09
Wasserstoff = 4,87.

Diese Werthe entsprechen ziemlich annähernd einer Verbindung $(C^6H^5P)^3S$, welche verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
C^{18}	= 60,70	61,09
H^{15}	= 4,21	4,87
P^3	= 26,11	—
S	= 8,98	—
	100,00	

Es ist durchaus nicht unwahrscheinlich, dass sich der Körper nach der Gleichung:

$$3C^6H^5PH^2 + 4S = (C^6H^5P)^3S + 3H^2S$$

gebildet hat. Wenigstens wäre in der Bildung desselben eine Erklärung gefunden für das Auftreten von Schwefelwasserstoff während der Einwirkung von Schwefel auf Phenylphosphin, welche sich anders kaum denken liesse. Vielleicht ist die Constitution der Verbindung

$$\begin{array}{l} C^6H^5P \\ \quad\;\; | \backslash \\ \quad\;\; S \;\; PC^6H^5. \\ \quad\;\; | / \\ C^6H^5P \end{array}$$

Die mir zu Gebote stehende Menge derselben war leider so gering, dass ich mich auf ihr näheres Studium nicht habe einlassen können.

Die Einwirkung des Schwefels auf das Phenylphosphin verläuft also wesentlich anders, als die von Sauerstoff auf

denselben Körper. Während ein Molekül Phenylphosphin im Minimum 2 Atome Sauerstoff aufnimmt, wird von der gleichen Menge nur ein Atom Schwefel gebunden. Gegen den Schwefel verhält sich also das primäre Phosphin den tertiären analog. Es beruht dies Verhalten jedenfalls darauf, dass die Affinität des Phenylphosphins zum Sauerstoff eine bei Weitem grössere ist als zum Schwefel. Was die Constitution des Phenylphosphinsulfids anbelangt, so sind zwei Fälle denkbar. Entweder ist der Phosphor darin dreiwerthig, und dann ist die Constitution

$$C^6H^5\text{-}P\begin{matrix}H\\SH\end{matrix}$$

oder er ist fünfwerthig, und für diesen Fall besitzt die Verbindung die Constitution

$$C^6H^5\text{-}P\begin{matrix}\text{-}H\\=S\\\text{-}H.\end{matrix}$$

Darüber vermag jedoch nur ein genaues Studium der Umsetzungen und Derivaten dieser Verbindung Aufschluss zu geben.

Phosphobenzol oder Diphosphenyl.

$$\begin{matrix}C^6H^5\text{-}P\\C^6H^5\text{-}P\end{matrix}$$

Man kann das Diphosphenyl ansehen als ein Azobenzol $C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^5$, in welchem der Stickstoff durch Phosphor vertreten ist. Desshalb kann man es auch mit dem Namen Phosphobenzol bezeichnen, obwohl es in seinem Verhalten vollständig vom Azobenzol abweicht. Es sei mir gestattet, bevor ich zur Beschreibung dieser interessanten Verbindung übergehe, eine kurze, allgemeine Uebersicht über die den Gegenstand berührenden Azoverbindungen und ihre eigenthümlichsten Eigenschaften zu geben.

Sämmtliche Azoverbindungen leiten sich von zwei Molekülen Nitroverbindung ab; zu dieser Annahme ist man berechtigt durch die Zusammensetzung des Azoxybenzols, sowie durch die einiger Derivate des Azobenzols und die

Dampfdichte des letzteren. Kleiden wir diese Ansicht in Formeln, indem wir vom Nitrobenzol ausgehen, so kommen wir zu folgendem Schema:

$C^6H^5NO^2$ Nitrobenzol

$2(C^6H^5NO^2) - 3O = C^{12}H^{10}N^2O$ = Azoxybenzol

$C^{12}H^{10}N^2O - O = C^{12}H^{10}N^2$ = Azobenzol

$C^{12}H^{10}N^2 + 2H = C^{12}H^{12}N^2$ = Hydrazobenzol

$C^{12}H^{12}N^2 + 2H = 2(C^6H^5 \cdot NH^2)$ = Amidobenzol.

Die Bildung aller dieser Verbindungen aus Nitrobenzol beruht darauf, dass letzterem nach und nach der Sauerstoff entzogen wird, und dass, sobald kein Sauerstoff mehr vorhanden ist, sich Wasserstoff hinzuaddirt, indem in beiden Fällen die freien Affinitäten der Stickstoffatome sich gegenseitig sättigen. Die Reduction wird durch alkoholisches Kali bewirkt, und die Verbindungen entstehen in der gegebenen Reihenfolge. Sie bilden also gewissermassen intermediäre Produkte zwischen dem Nitro- und Amidoderivat des Benzols. Man hat bis jetzt nur Azoverbindungen aus der aromatischen Reihe dargestellt. Die erste Verbindung dieser Art war das Azobenzol; es wurde 1834 von Mitscherlich [1]) entdeckt, und zwar erhielt er es auf die oben angegebene Weise, indem er Nitrobenzol mit alkoholischem Kali destillirte. Mitscherlich fand die Zusammensetzung dieser Verbindung als C^6H^5N und gab ihr den Namen Benzamid. Eilf Jahre später untersuchte Zinin [2]) den Gegenstand aufs Neue, und fand, dass der Bildung von Benzamid eine andere vorausgehe, nämlich die des Azoxybenzids $C^6H^5NO^1/_2$. Gerhardt und Laurent [3]) beschäftigten sich 1849 ganauer mit dieser Reaktion, und nahmen für das Benzamid, sowie auch das Azoxybenzid, die doppelte Molekulargrösse an. Zinin [4]) liess später Schwefligsäuregas auf das Azoxybenzol einwirken, und fand, dass es dadurch in das basische Benzidin übergehe. Die genaue Kenntniss dieser Reaktion ist 1863 von A. W.

1) Pogg. Ann. 32. 214 und Ann. Chem. Pharm. 12. 311.
2) Journ. f pr. Chem. 36. 93 und Jahresber. Berzel. 1847. 808.
3) Compt. rend. 1849. 420. Jahresber. der Chem. 1849. 442.
4) Ann. Chem. Pharm. 85. 328.

Hofmann [1]) festgestellt worden. Nach ihm bildet sich zuerst Hydrazobenzol $\begin{matrix}C^6H^5NH\\|\\C^6H^5NH\end{matrix}$ und dies wird dann in das isomere Benzidin $\begin{matrix}C^4H^4NH^2\\|\\C^6H^4NH^2\end{matrix}$ umgewandelt. Mit theoretischen Speculationen über die Constitution dieser Verbindungen haben sich namentlich Erlenmeyer [2]), ferner Wurtz [3]), und besonders Kekulé [4]) beschäftigt. Diese Forscher stellten folgende Formeln auf, die jetzt wohl allgemeine Anerkennung gefunden haben dürften:

Azoxybenzol $\begin{matrix}C^6H^5N\\|\\C^6H^5N\end{matrix}\rangle O.$

Azobenzol $\begin{matrix}C^6H^5N\\\|\\C^6H^5N\end{matrix}$

Hydrazobenzol $\begin{matrix}C^6H^5NH\\|\\C^6H^5NH\end{matrix}$

Durch diese Constitutionsformeln treten die Azoverbindungen in einen sehr innigen Zusammenhang mit den Diazoverbindungen, in denen bekanntlich auch die Gruppe $-N=N-$ angenommen wird. Kekulé [5]) ist es in der That auch gelungen, das Diazobenzol durch Erwärmen mit Anilinsalzen in das isomere Amidobenzol überzuführen.

Die Azoderivate mehrerer anderer aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie die einiger aromatischer Säuren wurden später von Strecker [6]) dargestellt. Ueber Azoderivate von Phenolen ist bis jetzt noch nichts Genaueres bekannt.

Zum Vergleich der Eigenschaften des Phosphobenzol mit denen des Azobenzols will ich jetzt zunächst die charakteristischsten Reaktionen des Azobenzols kurz beschreiben. Das

1) Jahresber. d. Chem. 1863. 424.
2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863. 678.
3) Ann. chim. phys. [4] 6. 475.
4) Zeitschr. Chem. 1863. 309 u. 689.
5) Zeitschr. Chem. 1866. 309 u. 689.
6) Ann. Chem. Pharm. 129. 129.

Azobenzol $C^6H^5N=NC^6H^5$, auch Azobenzid oder Stickstoffbenzol genannt, findet sich in den Rückständen von der Anilindestillation. Es wird gewöhnlich dargestellt, indem man Essigsäure und Eisen, oder besser Natriumamalgam, auf Nitrobenzol einwirken lässt. Es bilden sich hiebei gleichzeitig Azobenzol und Azoxybenzol. Beim Erhitzen destillirt ersteres als gelbes beim Erkalten fest werdendes Oel über, während das Azoxybenzol zurückbleibt. Baeyer [1]) hat es ferner erhalten durch Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin

$$C^6H^5NO + C^6H^5NH^2 = C^6H^5N=NC^6H^5 + H^2O.$$

Das Azobenzol krystallisirt in grossen rothen Blättern, von schwach rosenartigem Geruch. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 65,5°, und bei 293° destillirt es unzersetzt über. Durch Behandeln mit Salpetersäure entsteht daraus ein Mono- und Dinitroproduct. Mit Schwefelsäure bildet das Azobenzol eine Sulfosäure. Beim Behandeln mit Brom entsteht eine gelbe Verbindung von der Zusammensetzung $C^{16}H^{10}Br^2N^2$ und dem Schmelzpunkt 205°. Erwärmt man das Azobenzol mit salzsaurem Anilin oder Toluidin, so liefert es violette, beziehungsweise rothe Farbstoffe. Durch reducirende Mittel wird das Azobenzol in die Hydrazoverbindung und das isomere Benzidin verwandelt.

Die Art und Weise der Darstellung des Phosphobenzol entspricht im Wesentlichen der des Azobenzols nach der Methode von Baeyer. Die Darstellung des Phosphobenzol lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$P^6H^5PCl^2 + C^6H^5PH^2 = C^6H^5P - PC^6H^5 + 2HCl.$$

Bei der Darstellung des Azobenzols aus Nitrobenzol und Anilin, spaltet sich Wasser ab und die Reste vereinigen sich unter Stickstoffbindung. Ebenso geschieht die Vereinigung bei der Darstellung des Phosphobenzols, nur dass in diesem Falle statt Wasser sich Salzsäure abspaltet. Die Darstellung des Phosphobenzol geschah auf folgende Art und Weise. In einem Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Kork befand sich

1) Ber. d. d. chem. Ges. VII. 1638. Jahresbericht 1874. 377.

die abgewogene Menge Phenylphosphin. Die eine Bohrung des Korks trug ein Gasleitungsrohr, das bis nahe auf den Boden des Kölbchens reichte, und durch welches fortwährend ein langsamer Strom trockenen und luftfreien Wasserstoffs geleitet wurde. Die zweite Bohrung trug ein Luftkühlrohr und in der dritten war ein Tropftrichter angebracht, der zur Aufnahme des Phosphenylchlorids bestimmt war. Sobald der Apparat vollständig mit Wasserstoff gefüllt war, wurde aus dem Tropftrichter langsam Phosphenylchlorid zutropfen lassen. Die Reaktion trat jedesmal sofort ein und war von starkem Aufschäumen und heftiger Salzsäureentwicklung begleitet. Erst ganz zuletzt, wenn die Reaktion nur langsam noch vor sich ging, wurde dieselbe durch ganz gelindes Erwärmen unterstützt. Die Flüssigkeit war so schliesslich in eine harte feste Masse übergegangen, die wiederholt mit dem Glasstab zerdrückt und dann wieder erwärmt wurde, bis zuletzt nur unbedeutende Spuren von Salzsäure entwichen. Jetzt wurde im Wasserstoffstrom erkalten lassen und die erkaltete Masse vermittelst eines breiten Glasstabs möglichst fein zerdrückt. Sie wurde darauf mit kaltem, absolutem Aether so lange ausgewaschen, bis eine Probe der Verbindung durch Salpetersäure zersetzt mit salpetersaurem Silber keine Reaktion auf Chlor mehr gab. Von dem Pulver wurde der Aether alsdann so viel als möglich abgegossen und der noch anhaftende durch einen raschen Wasserstoffstrom auf dem Wasserbad entfernt. Auf diese Weise wurde die Verbindung gereinigt von etwa noch anhaftendem freien Phosphin oder Phosphenylchlorid. Bei der hierauf ausgeführten Verbrennung lieferte das so gereinigte Produkt folgendes Resultat:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,4520 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,1972 Grm. Wasser, entsprechend
0,0219 Grm. Wasserstoff und
1,1036 Grm. Kohlensäure, entsprechend
0,3032 Grm. Kohlenstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$C^{12} = 66,67$	66,88
$H^{10} = 4,63$	4,85
$P^2 = 28,70$	—
100,00	

Das Phosphobenzol bildet ein schwach gelbes Pulver, von eigenthümlichem, entfernt an Phenylphosphin erinnernden Geruch. Es ist nicht krystallinisch, und auch aus Lösungsmitteln wird es stets als amorphe Masse erhalten. In heissem Wasser, Alkohol oder Aether ist es völlig unlöslich; dagegen löst es sich ziemlich leicht in heissem Benzol. Der Schmelzpunkt des Phosphobenzols liegt zwischen 149 und 150°. Beim Erkalten erstarrt es zu einer harten, anscheinend krystallinischen Masse. Erhitzt man es jedoch längere Zeit über seinen Schmelzpunkt, so erstarrt es beim Erkalten nicht vollständig wieder, sondern bleibt zähe und klebrig. Oxydirt man diese Masse mit concentrirter Salpetersäure, so wird sie unter heftiger Reaktion vollständig aufgelöst, und beim Erkalten der Lösung scheiden sich sofort die charakteristischen Nadeln der Diphenylphosphinsäure aus, die sich durch ihren Schmelzpunkt (190° C.) hinlänglich als solche erwiesen. In der von diesen Krystallen getrennten Flüssigkeit lassen sich reichliche Mengen von Phosphorsäure nachweisen. Bei höherer Temperatur findet also auch beim Phosphobenzol molekulare Umlagerung statt, es geht in eine Diphenylverbindung über, und die Bildung von Phosphorsäure beweist, dass die Umsetzung nach folgender Formel verläuft:

$$2C^6H^5P = PC^6H^5 = (C^6H^5)2P\_P(C^6H^5)^2 + 2P.$$

Ganz ähnlich ist die schon erwähnte molekulare Umlagerung des Phosphenylchlorids [1]) bei höherer Temperatur.

Das Phosphobenzol ist nicht unzersetzt destillirbar. Beim Versuch, es zu destilliren, bräunt es sich unter lebhafter Entwickelung eines weissen Rauches. Der dunkle Rückstand riecht ähnlich wie die bei der Darstellung von Phosphenylchlorid entstehenden höher siedenden Produkte, und liefert

1) A. Broglie, Ber. d. d. chem. Ges. X. 628.

bei der Oxydation mit Salpetersäure Diphenylphosphinsäure. Bei längerem Liegen an der Luft nimmt das Phosphobenzol allmählig Sauerstoff auf und geht in das Phosphoxybenzol über, das aller Analogie nach die Constitution

$$\begin{matrix} C^6H^5P \\ | \\ C^6H^5P \end{matrix} \Big\rangle O$$

besitzt. Trockenes Chlor wirkt, selbst bei vorsichtiger Abkühlung mit grosser Heftigkeit auf das Phosphobenzol ein und dieses verbrennt dabei unter lebhafter Lichtentwickelung. Wird dagegen das Chlor stark mit Kohlensäure verdünnt, so ist die Einwirkung eine sehr viel mässigere. Unter starker Wärmeentwickelung wird die Verbindung in eine Flüssigkeit übergeführt, die bei der fraktionirten Destillation vollständig zwischen 220 bis 222 ° überging und sich somit als reines Phosphenylchlorid erwies. Einige Tropfen desselben wurden mit Wasser zersetzt, und die charakteristische Eisenchloridreaktion der phosphenyligen Säure nachgewiesen. Es hatte sich also bei der Einwirkung von Chlor auf Phosphobenzol nur Phosphenylchlorid gebildet und die Reaktion war daher nach der Gleichung

$$C^6H^5P = PC^6H^5 + Cl^4 = 2PCl^2C^6H^5$$

verlaufen. Ganz auf dieselbe Weise liefert das Phosphoxybenzol mit verdünntem Chlor Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid.

$$\underset{\diagdown O \diagup}{C^6H^5P_PC^6H^5} + Cl^4 = C^6H^5PCl^2 + C^6H^5POCl^2.$$

Beim Erwärmen von Phosphobenzol mit verdünnter Salpetersäure wird dasselbe unter heftiger Einwirkung völlig gelöst. Beim Eindampfen dieser Lösung erhält man reine phosphenylige Säure. Die Wirkung der Salpetersäure hiebei ist also nur eine oxydirende:

$$C^6H^5P = PC^6H^5 + O^2 + 2H^2O = 2C^6H^5PO^2H^2.$$

Bei Weitem heftiger wirkt concentrirte Salpetersäure darauf ein. Unter massenhafter Entwickelung von rothen Dämpfen erhält man eine goldgelbe, klare Flüssigkeit, die beim Eindampfen einen Kuchen von Phosphenylsäure hinterlässt. Die

Wirkung der Salpetersäure ist also auch hier eine rein oxydirende, und es entsteht nicht, wie beim Azobenzol, ein Nitroproduct.

$$C^6H^5P = PC^6H^5 + O^4 + 2H^2O = 2C^6H^5PO^3H^2.$$

Höchst eigenthümlich ist die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Phosphobenzol. Beim Erwärmen tritt sofort der intensive Geruch des Phenylphosphins auf und die Verbindung löst sich allmählig auf, indem eine milchige Flüssigkeit entsteht. Sobald die Lösung erfolgt ist, lässt sich in derselben neben suspendirten Tröpfchen von Phenylphosphin nur phosphenylige Säure nachweisen. Es geht daraus hervor, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Phosphobenzol zuerst sich Phenylphosphin und Phosphenylchlorid bilden, dass jedoch letzteres im Moment seines Entstehens durch das Wasser der Säure zersetzt wird, indem sich wieder Salzsäure rückbildet:

$$C^6H^5P = PC^6H^5 + 2HCl = C^6H^5PH^2 + C^6H^5PCl^2$$

$$C^6H^5PCl^2 + 2H^2O = C^6H^5PO^2H^2 + 2HCl.$$

Bekanntlich spielt die Salzsäure auch eine ganz ähnliche Rolle bei der Ueberführung eines Gemisches von Säure und Alkohol in den entsprechenden Ester.

Auch das Verhalten des Phosphobenzol gegen verdünnte Schwefelsäure entspricht nicht dem des Azobenzols gegen dieselbe. Während hier eine Sulfosäure gebildet wird, wird ersteres gar nicht angegriffen, und durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von viel schwefeliger Säure und Schwarzfärbung zerstört. Concentrirte Kali- und Natronlauge lassen das Phosphobenzol gänzlich unverändert. Nascirender Wasserstoff reducirt es nicht. Beim Erwärmen im Sauerstoffstrom wird das Phosphobenzol unter brillanter Lichtentwickelung und betäubendem Knall oxydirt. Erhitzt man das Phosphobenzol mit Arsensäure, so wird viel Kohle abgeschieden, und unter Entwickelung eines tief braunrothen Dampfes wird dasselbe zersetzt. Der Auszug des Rückstandes mit Alkohol oder Wasser zeigt keinerlei Färbung.

Zum besseren Vergleich der Unterschiede in dem Verhalten des Phospho- und Azobenzols, gebe ich noch in folgendem eine tabellarische Uebersicht der Haupteigenschaften

und Reaktionen der beiden Verbindungen. Man wird sogleich daraus erkennen, dass beide Verbindungen in ihren Verhalten gänzlich von einander verschieden sind.

Verhalten gegen	Phosphobenzol.	Azobenzol.
höhere Temperatur.	Molekulare Umlagerung.	Unzersetzt flüchtig.
Wasser, erwärmt.	Unlöslich.	Schwer löslich.
Alkohol »	Unlöslich.	Leicht löslich.
Aether »	Unlöslich.	Leicht löslich.
Benzol »	Ziemlich leicht löslich.	—
Sauerstoff, Luft.	Oxydat. zu $C^6H^5P{-}PC^6H^5$ (O)	—
Concentrirte Salpetersäure.	Oxydation zu $C^6H^5PO^3H^2$	Bildung von Mono- u. Dinitroprodukt.
Verdünnte Salpetersäure.	Oxydation zu $C^6H^5PO^2H^2$	
Concentr. Schwefelsäure.	Zersetzung.	Bildung von Sulfosäure.
Verdünnte Schwefelsäure.	Keine Einwirkung.	
Brom.	—	Bildung v. $C^{12}H^{10}Br^2N^2$
Chlor.	Bildung von $PCl^2C^6H^5$.	
Nascirenden Wasserstoff.	Keine Reduction.	Bildung von Hydrozobenzol und später von Anilin.

Im Anschluss an das Diphosphenyl habe ich noch einen Körper zu beschreiben, der eigentlich zu den Derivaten des Phosphenylchlorids gehört. Indessen da derselbe zufällig beim Studium der Darstellung des Phosphobenzols erhalten wurde, möge er auch im Anschluss hieran einen Platz finden.

Methylphosphenylchlorid.

$$C^6H^5P\begin{matrix}Cl\\CH^3\end{matrix}.$$

Da die Darstellung des Phosphenylphosphins immerhin noch einige Schwierigkeiten bietet, so versuchte ich, statt desselben zur Gewinnung des Phosphobenzols die substituirten Phosphine zu verwenden, die sich viel leichter in grösserer Menge erhalten lassen. Wie bei der Anwendung von Phenylphosphins unter Abspaltung von Salzsäure sich die beiden Phosphenylreste gegenseitig binden, so müssten bei Benutzung substituirter Phosphine sich unter Ausscheidung von Chlormethyl die Reste vereinigen:

$C^6H^5PCl^2 + C^6H^5P(CH^3)^2 = C^6H^5P = PC^6H^5 + 2CH^3Cl$.

Ein vorläufiger Versuch hatte in der That auch gezeigt, dass Phosphenylchlorid unter lebhafter Wärmeentwickelung auf das Dimethylphenylphosphin einwirkt. Zur Darstellung der dabei sich bildenden Verbindung wurde ganz so verfahren, wie bei der Darstellung des Phosphobenzols aus Phenylphosphin und Phosphenylchlorid. Ein Molekül Dimethylphenylphosphin und ein Molekül Phosphenylchlorid wurden allmählig auf einander einwirken lassen. Der entstehende Körper schied sich trotz der ziemlich bedeutenden Wärmeentwickelung sofort in fester Form aus. Auch wurde keine Gasentwickelung bei dieser Einwirkung bemerkt und es liess sich eine Gewichtsabnahme dabei nicht nachweisen. Das entstehende Produkt war hart und krystallinisch. Es wurde vermittelst eines breiten Glasstabes zerdrückt, und mehrmals mit absolutem Aether ausgewaschen. Die Verbindung ging hiebei theilweise in Lösung. Nachdem dieselbe die ganz gleiche Behandlung, wie sie bei der Darstellung des Phosphobenzol beschrieben ist, erfahren hatte, lieferte die Analyse der Substanz folgende Werthe:

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

0,4726 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,2272 Grm. Wasser, oder 0,0252 Grm. Wasserstoff und 0,9046 Grm. Kohlensäure, oder 0,2467 Grm. Kohlenstoff.

Kohlenstoff = 52,19 %
Wasserstoff = 5,34 »

Chlorbestimmung.

0,3202 Grm. Substanz ergaben nach der Carius'schen Methode 0,2936 Grm. Chlorsilber, oder 0,0726 Grm. Chlor, oder in Procenten:

Chlor = 22,36 %.

Berechnet:		Gefunden:
C^7 =	52,99	52,19
H^8 =	5,05	5,34
Cl =	22,40	22,36
P =	19,56	—
	100,00	

Aus den Resultaten dieser Analyse ist ersichtlich, dass die

Einwirkung von Dimethylphenylphosphin auf Phosphenylchlorid in ganz andrem Sinne verlief, als ich anfänglich vermuthete. Es wurde kein Chlormethyl abgespalten, sondern es trat doppelte Umsetzung ein:

$$C^6H^5PCl^2 + C^6H^5P(CH^3)^2 = 2C^6H^5PClCH^3.$$

Uebrigens ist es noch nicht festgestellt, ob die Verbindung ein wirkliches Methylphosphenylchlorid, oder ob sie polymer damit ist, denn die Reaktion hätte auch in folgendem Sinne stattfinden können:

$$C^6H^5P\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + C^6H^5P\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} = \begin{matrix}C^6H^5{-}P\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\\ \|\\C^6H^5{-}P\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\end{matrix}.$$

Die procentische Zusammensetzung der Verbindung würde natürlich dadurch nicht geändert.

Das Methylphosphenylchlorid, wie ich diese Verbindung vorläufig nennen will, ist ein blassgelbes, krystallinisches Pulver, das sehr viel Aehnlichkeit mit Phosphenyltetrachlorid besitzt. Es ist von schwachem, an Phosphenylchlorid erinnernden Geruch, und raucht kaum an der Luft. Bei 160° schmilzt die Verbindung, nachdem schon etwas früher Erweichung eingetreten ist. Von kaltem Wasser wird das Methylphosphenylchlorid nur äusserst langsam, etwas rascher beim Kochen zersetzt. Beim Eindampfen dieser Lösung hinterbleibt ein dickes zähes Oel, das selbst nach wochenlangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht vollkommen fest wird. Von Chlor wird das Methylphosphenylchlorid unter Feuererscheinung zersetzt. Verdünnt man jedoch das Chlor mit Kohlensäure, so geht die Verbindung zuerst in eine Flüssigkeit über, die bei weiterem Einleiten grosse blassgelbe Krystalle liefert. Mit Wasser zersetzen sich dieselben heftig unter Salzsäureentwickelung. Es scheint also hiernach sich ein Trichlorid $C^6H^5PCH^3Cl^3$ gebildet zu haben. Ueber die Natur desselben kann ich vorläufig nichts Bestimmtes mittheilen, da ich die Derivate des Methylphosphenylchlorids, als ausserhalb des Bereichs meiner Untersuchungen liegend, nicht studirt habe.